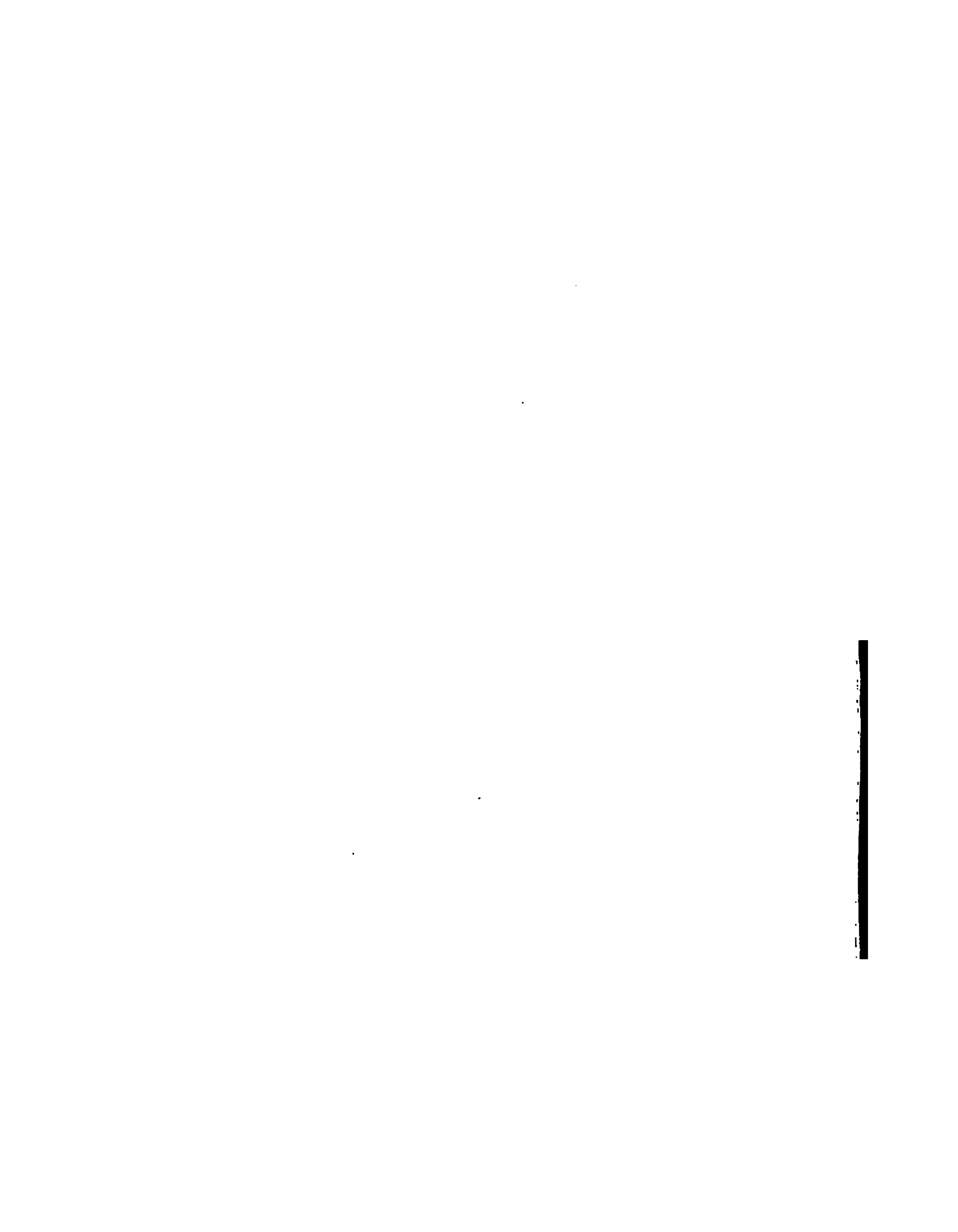

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06633755 5









Arbeitsmethoden

für

Organisch-Chemische Laboratorien.

Zweite Auflage.

Arbeitsmethoden

für

Organisch-Chemische Laboratorien

Ein Handbuch für Chemiker, Mediziner und Pharmazeuten

Von

Dr. Lassar-Cohn

Privatdocent für Chemie an der Universität Königsberg.

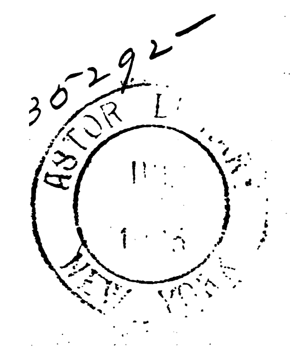
Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 42 Figuren im Text.

Hamburg und Leipzig

Verlag von Leopold Voss

1893



Druck der Verlagsanstalt und Druckerei Actien-Gesellschaft
(vormals J. F. Richter) in Hamburg.

Vorrede zur ersten Auflage.

Während es nicht schwer ist, für präparatives Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie die nötige Anleitung und die geeignetsten Vorschriften, infolge der meist einfachen Operationen, selbst in kleineren Handbüchern zu finden, sieht man im Gegensatz dazu in den meisten Lehrbüchern der organischen Chemie die praktische Seite des Arbeitens recht stiefmütterlich behandelt; ja der Unbefangene mufs aus vielen derselben den Eindruck gewinnen, als ob der praktischen Ausführung der in den kompliziertesten Gleichungen angegebenen Umsetzungen meistens gar keine Schwierigkeiten entgegenstehen, die Ausbeuten an den nach der Gleichung zu erwartenden Körpern den sich theoretisch berechnenden gleichkommen.

Es kann in der Theorie kaum etwas Einfacheres geben, als die Darstellung von Estern — Säure und Alkohol geben unter Wasseraustritt einen Ester —, wer aber in der Praxis einen solchen darzustellen versucht, eine so einfache Umsetzung im Laboratorium ausführen will, findet sehr bald, dafs nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen es zu erreichen ist, dafs die Umsetzung zwischen diesen Körpern möglichst quantitativ in der von ihm gewünschten Weise verlaufe.

Daſs die organische Chemie die Aufgabe hat, ebensogut möglichst quantitativ zu arbeiten, wie die anorganische, ist eine allseitig anerkannte Forderung, und daſs es in vielen Fällen zu erreichen ist, beweisen die häufig fast quantitative Ausbeute liefernden Verfahren, nach welchen im groſsen organische Körper dargestellt werden.

Kann eine Reaktion in mehreren Richtungen zugleich verlaufen, z. B. gleichzeitig isomere Körper liefern, wie bei Verbindungen, deren Konstitution auf ringförmig gebundene Atomgruppen und Atome zurückgeführt wird, so ist natürlich die Summe dieser Isomeren als Ausbeute zu betrachten. Aber wie häufig kommt es vor, daſs Substanzen, von denen statt der theoretischen Menge nur wenige Prozente erhalten werden, ohne daſs bekannt geworden ist, wo vielleicht 90% des Ausgangsmaterials geblieben sind, als das eigentliche Ergebnis der betreffenden Reaktion angesehen werden.

Es wird auch sehr oft gegen den Grundsatz verstoſsen, die Körper womöglich in molekular berechneten Mengen aufeinanderwirken zu lassen, um Nebenreaktionen möglichst auszuschlieſsen. Wie alle Regeln hat aber auch diese ihre Ausnahmen, namentlich, wenn man sie in dem engen Sinne auffassen will, die molekularen Verhältnisse nicht über 1 : 1 bis etwa 1 : 4 berücksichtigen zu wollen. Wie sehr eine andere Auffassung eines Vorganges auf die schlieſsliche Ausbeute an der gesuchten Verbindung von Einfluſs sein kann, möge folgendes Beispiel beweisen.

Hofmann[1] hatte konstatiert, daſs bei Einwirkung eines Überschusses von weingeistigem Ammoniak auf Äthylenchlorid, salzsaures Äthylendiamin allerdings nur

[1] *B.* 4. 667.

in einer Ausbeute von etwa 5% neben komplizierter zusammengesetzten Basen erhalten wird, wenn die Einwirkung bei einer Temperatur von 100—120° vor sich geht.

KRAUT[1] fand bei Wiederaufnahme der Versuche ebenfalls, daſs bei Einwirkung von 2½ bis 3 Mol. Ammoniak auf Äthylenchlorid sich nur untergeordnete Mengen von Äthylendiaminsalz bilden, während die Menge des gleichzeitig gebildeten Salmiaks bis 73% stieg. Nun kann nach ihm die Umsetzung nach folgenden 3 Gleichungen zwischen den Ausgangsmaterialien verlaufen:

$$C_2H_4Cl_2 + 2\,NH_3 = C_2H_4(NH_3\,.\,Cl)_2$$
$$2\,C_2H_4Cl_2 + 4\,NH_3 = C_4H_8(NH_2\,.\,Cl)_2 + 2\,NH_4Cl$$
$$3\,C_2H_4Cl_2 + 6\,NH_3 = C_6H_{12}(NH\,.\,Cl)_2 + 4\,NH_4Cl.$$

Da nun die Darstellung des salzsauren Äthylendiamins ohne Bildung von Salmiak verläuft, die des Diäthylendiamin- und Triäthylendiaminsalzes aber die Entstehung von 54,04 oder 72,05% vom Äthylenchlorid an Salmiak bedingt, ist offenbar unter den angegebenen Umständen das anfänglich gebildete Äthylendiamin wenigstens groſsenteils weiter verändert worden.

Auſserdem hatte KRAUT noch beobachtet, daſs das aus Äthylenchlorid und 3 Mol. Ammoniak bei Gegenwart von Weingeist erzeugte Produkt nach dem Erkalten freie Äthylenbasen enthält, indem der Prozeſs teilweise nach der Gleichung

$$C_2H_4Cl_2 + 4\,NH_3 = C_2H_4(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$$

verläuft. Der so gebildete Salmiak bleibt aber nur soweit erhalten, wie die Gegenwart des Weingeistes sein Auskrystallisieren bewirkt, im anderen Falle, also bei Anwendung von wässerigem Ammoniak, tritt bei Abdampfen seine Salzsäure wieder an die im Vergleich zum Ammoniak

[1] *Ann.* 212. 251.

weniger flüchtige Äthylenbase. Es giebt also eine erste Periode der Reaktion von Ammoniak auf Äthylenchlorid, in welcher freies Äthylendiamin und freies Ammoniak nebeneinander vorhanden sind. Indem sie gleichzeitig auf noch unverändertes Äthylenchlorid wirken, wird einerseits Äthylendiamin, andererseits Diäthylendiamin erzeugt. Je gröſser die Anzahl der Ammoniakmoleküle während der ganzen Reaktion ist, um so vorwiegender wird Äthylendiamin erhalten werden, um so mehr wird die Bildung der komplizierteren Basen zurüktreten.

Kraut verwendete deshalb auf 1 Mol. Äthylenchlorid etwa 18 Mol. wässseriges Ammoniak von 33 % Ammoniakgehalt, welche Mischung er 5 Stunden im Einschuſsrohr auf 115°—120° erhitzte, und erhielt so 127,6 % vom Gewicht des Äthylenchlorids an salzsaurem Äthylendiamin gleich 95 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

In neuerer Zeit sind einige spezielle Werke erschienen, welche eine Zusammenstellung aller der Methoden bringen, nach denen bestimmte Körperklassen gewonnen werden können. Aber auch sie begnügen sich groſsentheils mit der Angabe der Umsetzungsgleichungen. Bei den zahlreichen Litteraturangaben, die sie enthalten, ist es allerdings für denjenigen, dem eine gröſsere Bibliothek zur Verfügung steht, nicht schwer, sich an Ort und Stelle darüber zu informieren, wie in dem betreffenden Falle zu verfahren ist. Im vorliegenden Werke sollen dagegen im speziellen Teile ohne Rücksicht auf die zur Verwendung kommenden Substanzen einmal diejenigen Verfahren im Zusammenhang dargelegt werden, nach denen man die Reaktionen allgemeiner Art, wie das Sublimieren, Nitrieren, Reduzieren, Sulfonieren an Körpern irgendwelcher Art ausführen kann.

Es wird — teilweise an Beispielen, die für den Zweck nicht zu entbehren sind — gezeigt werden, wie der eine oder der andere die Schwierigkeiten eines Spezialfalles überwunden hat. Natürlich ist es nicht möglich, alle angewandten Verfahren wiederzugeben, eine gewisse Auswahl ist aus leicht verständlichen Gründen nötig, und sind im folgenden die Methoden der deutschen und ausländischen Litteratur, soweit mir dieselbe zugänglich und verständlich war, zusammengestellt.

Unerschöpflich, wie das Gebiet der Chemie selbst, ist auch die Art und Weise, nach welcher man arbeiten kann, und es ist durchaus unmöglich, das Thema ganz erschöpfend zu behandeln, bringt ja jeder Tag neue Verfahren. Doch soll für diejenigen, die nicht Gelegenheit gehabt haben oder haben, ausführlichere Litteraturstudien zu machen, zusammengestellt werden, was sich zur Zeit etwa in ihr an zerstreut und regellos aufgespeicherten Schätzen der Erfahrung für praktische Ausführung von Arbeiten aus dem Gebiete der organischen Chemie findet. Mancher, der z. B. mit Zinn und Salzsäure und ähnlichem alle seine Reduktionen durchzuführen sucht, wird vielleicht im folgenden öfters eine für seine Zwecke geeignetere Methode finden, oder auf sie durch ein in einem ähnlichen Falle angewendetes Verfahren hingeleitet werden. Wirkt das Buch anregend und trägt dazu bei, den Fachgenossen das Arbeiten zu erleichtern, so ist der Zweck desselben erreicht.

Königsberg i./Pr., im Mai 1890.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die günstige Aufnahme, welche der ersten Auflage der Arbeitsmethoden zu teil geworden ist, war ein erfreulicher Ansporn, an ihrer möglichsten Vervollkommnung — unter Vermeidung alles überflüssigen — weiter zu arbeiten.

Neu hinzugekommen ist nur der Abschnitt „Diazotieren“, dessen Einschaltung mir von vielen Seiten als sehr wünschenswert bezeichnet worden ist.

Eine französische Ausgabe der ersten Auflage ist inzwischen bei Baudry & Co. zu Paris erschienen. Zur Herausgabe der zweiten Auflage in englischer Sprache hat sich Herr Prof. A. Smith (Wabash Colleg Crawfordsville U. S.) gütigst erboten, und wird sie demnächst bei Macmillan & Co. in London erscheinen.

Königsberg i./Pr., im Juni 1893.

Inhaltsübersicht.

Allgemeiner Teil.

Spezieller Teil.

Titelabkürzungen.

A. Pth. = Archiv f. experimentelle Pathologie u. Pharmakologie.
Am. Ch. = American Chem. Journal.
Ann. = Annalen d. Chemie und Pharmacie.
Ann. Ch. Ph. = Annales de Chimie et de Physique.
Ar. = Archiv der Pharmacie.
B. = Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellsch.
B. Par. = Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris.
C. = Chemisches Centralblatt.
Ch. N. = Chemical News.
Ch. Z. = Chemiker-Zeitung.
Cr. = Comptes rendus de l'Académ. des sciences (Paris).
D = Dinglers polytechnisches Journal.
D. R.-P. = Deutsches Reichs-Patent.
J. B. = Jahresberichte ü. d. Fortschr. d. Chem.
J. Ch. = Journal of the Chemical Society.
J. pr. Ch. = Journal f. prakt. Chem.
M. Ch. = Monatshefte f. Chem. Wien.
P. Ar. = Pflügers Archiv f. d. ges. Physiologie.
Z. = Zeitschr. f. physiolog. Chemie.
Z. A. = Zeitschr. f. analyt. Chem.
Z. B. = Zeitschr. f. Biologie.
Z. Ch. = Zeitschr. f. Chemie.
Z. P. = Zeitschr. f. physik. Chem.

Allgemeiner Teil.

Ausschütteln.

Das Ausschütteln bezweckt Substanzen, welche in einer Flüssigkeit gelöst oder suspendiert sind, aus dieser in eine zweite mit der ersten nicht mischbare Flüssigkeit durch Durchschütteln überzuführen.

Als Apparat für Ausschüttelungen und Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten dient im allgemeinen der Scheidetrichter.

SCHIFF[1] empfiehlt, anstatt seiner Cylinder mit Hahn und Stopfen von 400 mm Länge und 60 resp. 30 mm Durchmesser zu nehmen, in denen man eine grofse Anzahl chemischer Operationen neben dem Ausschütteln ausführen, auch das Verhältnis zwischen der zu extrahierenden Flüssigkeit und dem Extraktionsmittel genau beurteilen kann.

Für das Durchschütteln sind jetzt auch Laboratoriumsturbinen konstruiert.

Als Flüssigkeiten werden zum Ausschütteln benutzt: **Äther, Amylalkohol, Benzol, Chloroform,** Essigester, **Petroläther,** Phenol, **Schwefelkohlenstoff,** Toluol.

Von der verschiedenen Löslichkeit des betreffenden Körpers in der auszuschüttelnden Flüssigkeit, welche fast stets eine wässerige Lösung ist, und von dem Extraktions-

[1] *Ann.* 261. 255.

material hängt es ab, wievielmal das Ausschütteln zu wiederholen ist. So extrahierte Herb[1] die angesäuerte Lösung einer Tetrahydroterephtalsäure dreifsigmal mit Äther. Im allgemeinen wird man gut thun, sich durch Verdunsten einer Probe des zuletzt Ausgeschüttelten zu überzeugen, ob noch lohnende Mengen aufgenommen werden.

Lassen sich Körper wässerigen Lösungen nach diesem Verfahren nur schwer entziehen, so kann es vorteilhaft sein, die Flüssigkeit vor dem Ausschütteln möglichst einzudampfen.

Der vielverwendete Äther löst sich übrigens selbst in 10 Teilen Wasser, während z. B. ein Teil Schwefelkohlenstoff 492 Teile davon für seine Lösung beansprucht. Diese Zahlen haben für unseren Zweck nur einen approximativen Wert, da ja nicht Wasser, sondern Salzlösungen ausgeschüttelt werden, und die Löslichkeit in letzteren eine jedenfalls abweichende ist.

Ist die auszuschüttelnde Flüssigkeit von dicklicher Beschaffenheit, oder schwimmen feste Teile in ihr, welche den Ablaufhahn zu verstopfen drohen, so schüttelt man die zu verarbeitenden Flüssigkeiten lieber in einer starkwandigen Flasche durcheinander, giefst nach dem Absetzen das Klare ab und bringt erst zuletzt das Ganze in den Scheidetrichter. Wird durch das Schütteln die Flüssigkeit emulsionsartig, so dafs sie sich nicht wieder in zwei Schichten trennen will, so kann man dies oft erreichen, wenn man entweder mehr Lösungsmittel oder mehr Wasser zugiebt, je nachdem die Probe entscheidet. In den Fällen, in welchen Äther die Emulsion veranlafst, hilft oft die Zugabe von Alkohol, nach welcher das Gemisch von Alkohol und Äther sehr bald klar obenaufschwimmt, wie denn überhaupt alkoholhaltiger Äther[2] öfters dem alkoholfreien bei Extraktionen vorzuziehen ist.

Nach Schröder[3] erleichtert beim Ausschütteln mit Essigester die Zugabe von Kochsalz zur wässerigen

[1] *Ann.* 258. 46. — [2] *Z.* 7. 162. — [3] *Z.* 3. 325.

Lösung die Trennung der Schichten, andere empfehlen für den Zweck Chlorcalcium.

Es giebt jedoch Flüssigkeiten, die sich auf keine Art ausschütteln lassen; so erstarren z. B. schwach angesäuerte Kaninchenurine beim Schütteln mit Äther öfters geradezu zu einer Gallerte[1], und da sich überhaupt nur selten Harne direkt auf diesem Wege extrahieren lassen, hat sich, soweit es sich um die Gewinnung von in Äther etc. löslichen Substanzen aus ihnen handelt, und das pflegt ja bei fast allen Fütterungsversuchen mit Arzneimitteln oder Chemikalien der Fall zu sein, hinsichtlich ihrer Verarbeitung die stets von neuem mit verschwindenden Ausnahmen als vorzüglich bewährte Praxis herausgebildet, jeden zu untersuchenden Harn auf dem Wasserbade zur Trockne zu dampfen und den so erhaltenen Rückstand mit reichlichen Mengen kochenden Alkohols mehrmals zu extrahieren. Die Gesamtmenge des Alkohols betrage etwa das 1½fache Volumen vom verarbeiteten Urin. Das Ungelöste besteht dann grofsenteils aus anorganischen Salzen. Der alkoholische in ein Becherglas gegossene Extrakt klärt sich unter Absetzung von Verunreinigungen, resp. entsprechend der Tierspecies und ihrer Ernährung, von etwas Harnstoff im Laufe von 24 Stunden so weit, dafs er sich leicht filtrieren läfst, ja der von Kaninchen stammende setzt seine harzigen Bestandteile so fest an den Wänden des Gefäfses ab, dafs die rötlich gefärbte Lösung ohne weiteres von diesen völlig klar abgegossen werden kann. Die so erhaltene Flüssigkeit wird möglichst weit eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgerührt und nunmehr dieses wässerige Magma als solches, oder nach dem Ansäuern, resp. nach Zugabe von Alkali,

---

[1] Merkwürdigerweise ist Äther andrerseits im stande, manche wässerige Emulsion aufzuheben; so teilen Krämer und Spilker (*B.* 24. 2788) mit, dafs beim Auswaschen synthetisch gewonnener Schmieröle mit Wasser, ganz wie bei Schmierölen überhaupt, sich leicht Emulsionen bilden, die sich selbst nach tagelanger Ruhe in lauer Wärme nicht trennen, aber durch Zusatz von Äther überwunden werden.

auch wohl in jedem dieser drei Zustände, mit Äther, Essigester, Amylalkohol u. s. w. ausgeschüttelt, ohne daſs jetzt Emulsionsbildung zu befürchten wäre.

Man kann natürlich auſser nach dieser zumeist zum Ziele führenden Methode auch noch auf ganz anderen, von dem betreffenden Experimentator vorgezogenen Wegen, bei der Verarbeitung von Urinen vorgehen. So konstatierten SCHMIEDEBERG und HIS[1] z. B. den Übergang von Pyridin C_5H_5N in Methylpyridylammoniumhydroxyd $C_5H_5N<^{OH}_{CH_3}$ — eine der merkwürdigsten im Tierkörper beobachteten Synthesen — so, daſs sie den betreffenden Harn mit Bleiessig und Ammoniak ausfällten und filtrierten. Aus dem Filtrat entfernten sie den Überschuſs des Bleis durch Schwefelsäure, worauf Kaliumquecksilberjodidlösung einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag hervorrief, der sich als das Doppelsalz der erwähnten Base erwies.

Hat man wässerige Lösungen, welche säurehaltig (Salzsäure, Essigsäure) waren, ausgeschüttelt, und ist die Extraktionsflüssigkeit sauer — sie darf diese Reaktion aber natürlich nicht der auszuschüttelnden organischen Verbindung verdanken —, so giebt man in diese Kaliumhydroxyd oder vorsichtiger Natrium- oder Kaliumkarbonat bezw. Calciumkarbonat.[2] Sind in den Äther organische Säuren übergegangen, so entfernt man die neben diesen vorhandene Salzsäure resp. Essigsäure so, daſs man die ätherische Lösung mit viel Wasser durchschüttelt. Dies nimmt dann die Salz-[3] resp. Essigsäure[4] fort. Schüttelt man jetzt mit verdünnter Natriumkarbonatlösung z. B., so erhält man eine wässerige Lösung des gesuchten organischen Natriumsalzes, frei von Natriumchlorid oder Acetat. Weit richtiger wird es aber sein, sich zum Ansäuern der ursprünglichen Lösung der Weinsäure und ähnlicher Säuren zu bedienen, die überhaupt nicht mit in den Äther übergehen.

Vertragen ätherische etc. Ausschüttelungen nicht das Abdestillieren des Äthers, was bei Alkaloiden vorkommt,

---

[1] *A. Pth.* 22. 255. — [2] *B.* 25 3651. — [3] *B.* 24. 2583.
[4] *B.* 25. 950.

o entfernt man ihn durch einen starken Luftstrom, oder st auch das nicht zuträglich, so läfst man ihn im Vacuum iber Schwefelsäure und Paraffin verdunsten.[1]

Ist das in den Äther übergegangene Produkt mit den Ätherdämpfen sehr flüchtig, wie es z. B. BAMBERGER[2] beim Dekahydrochinolin fand, so destilliert man den Äther nicht direkt, sondern unter Benutzung eines HEMPELschen Glasperlenaufsatzes (siehe Destillation) ab.

SALKOWSKI[3] fand, was auch noch mitgeteilt sein möge, dafs Äther beim Ausschütteln Spuren von Natriumsalzen einzelner flüchtiger organischer Säuren aufnimmt.

Ein ganz ausgezeichnetes Ausschüttelungsmittel wäre der **Amylalkohol,** wenn er in reinem Zustande leicht zugänglich wäre. Der im Handel befindliche enthält aber Beimengungen, die bei der Extraktion sowohl saurer wie alkalischer Flüssigkeiten verharzen, welche Harze die Reindarstellung der in ihn übergegangenen Körper bedeutend erschweren können. Wie UDRANSKY[4] in einer ausführlichen Untersuchung gezeigt hat, ist es hauptsächlich Furfurol, welches dem Alkohol diese unangenehme Eigenschaft erteilt, und dessen Entfernung ist nur so zu erreichen: Man führt den Alkohol in amylschwefelsaures Kalium über und reinigt dieses durch mehrfaches Umkrystallisieren. Zerlegt man dann das Salz durch fünfstündiges Erwärmen im Wasserbade mit zehnprozentiger Schwefelsäure, hebt hierauf den wieder in Freiheit gesetzten Amylalkohol ab, entsäuert ihn durch Schütteln mit Calciumkarbonat und treibt ihn mit Wasserdämpfen über, so kommt man nun zu einem Produkt, welches ohne jedwedes Bedenken zum Ausschütteln benutzt werden kann. Er dient bekanntlich viel zur Gewinnung von Alkaloiden, namentlich jenen geringen Mengen, um die es sich in Vergiftungsfällen zu handeln pflegt. USLAR und ERDMANN[5] zeigten zuerst, dafs die freien Pflanzenbasen in ihm, besonders wenn er im heifsen Zustande zur Verwendung gelangt, meist sehr

[1] *A. Pth.* 26. 242. — [2] *B.* 23. 1144. — [3] *Z.* 9. 493.
[4] *Z.* 13. 248. — [5] *Ann.* 120. 121.

leicht löslich sind — da er erst bei 132° siedet, kann man eben auch heifse wässerige Lösungen mit ihm behandeln —, und andererseits zeigten sie, dafs diese Lösung selbst an grofse Quantitäten Wasser, zumal wenn dieses alkalisch reagiert, nichts von dem Alkaloid abgiebt. Da aber die salzsauren Alkaloide in Amylalkohol schwer löslich sind, können hernach die Pflanzenbasen schon durch einfaches Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser ihm leicht und vollständig wieder entzogen werden.

Läfst sich das in ihn Übergegangene nicht durch Durchschütteln mit saurem oder alkalischem Wasser erhalten, so destilliert man ihn zur Gewinnung der in ihm gelösten Substanz aus einem Öl- oder Metallbad ab. Diese Operation führt man auch wohl im Vaucum aus.[1]

Wie Bernthsen[2] mitteilt, gewinnt man Methylenrot aus den Methylenblau-Mutterlaugen, indem man sie mit **Phenol** ausschüttelt. Aus der mit Alkohol und Äther versetzten Phenollösung fällt es dann als eine krystallinische Masse aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Wie nicht anders zu erwarten, ist die Löslichkeit der einzelnen Stoffe im Ausschüttelmaterial aufserordentlich verschieden; so löst sich 1 Teil Hippursäure bei 20—25° in 200—270 Theilen mit Wasser gesättigtem Äther, während er nur 16—22 Teile Essigesters bedarf. Bunge und Schmiedeberg haben gezeigt, dafs man auf diesem Wege die Hippursäure von der Benzoesäure geradezu quantitativ trennen kann. Schüttelt man nämlich eine wässerige Lösung dieser beiden Säuren mit Petroläther aus, so geht in diesen wohl alle Benzoesäure, aber keine Spur Hippursäure über.[3] Und vom Solanin ist festgestellt,[4] dafs es aus alkalischer Lösung nur in Amylalkohol übergeht, aber nicht von Äther, Benzol, Chloroform, Essigester oder Petroläther aufgenommen wird.

---

[1] *B.* 24.513. — [2] *Ann.* 251. 5. — [3] *A. Pth.* 6. 237.
[4] *Z. A.* 21. 620.

NEUMANN[1] hat, um das Arbeiten mit dem Scheidetrichter zu umgehen, neuerdings zwei Apparate konstruiert, die die Extraktion kontinuierlich selbstthätig besorgen. Die Beschreibung des einen derselben sei hier wiedergegeben.

Auf dem Wasserbade bringt man im Kolben *B* den Äther z. B. zum Sieden. Der Ätherdampf geht durch die Röhre *c* nach dem Cylinder *D* in die zu extrahierende Flüssigkeit. Der entstandene Extrakt sammelt sich auf der wässerigen Lösung. Der verdunstende Äther wird im Rückflufskühler *E* verdichtet. Hat der mit dem Extraktivstoff beladene Äther die höchste Stelle des Rohres *f* erreicht, so wirkt dieses als Heber und führt die ätherische Lösung in den Kolben zurück. Der Scheidetrichter *g* dient zum Zulassen der zu extrahierenden Flüssigkeit, und der Hahn *h* gestattet, die extraktfreie Flüssigkeit abzulassen.

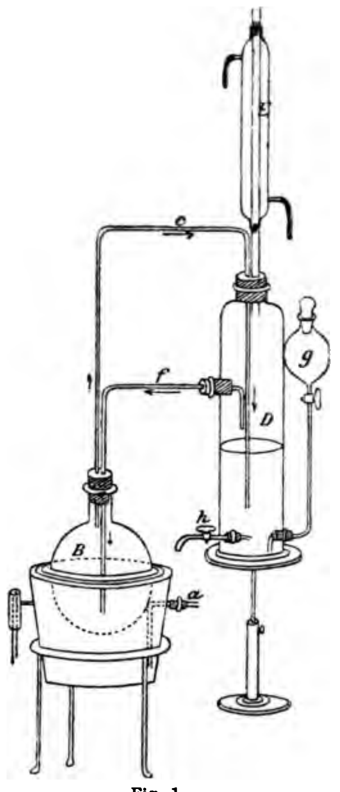


Fig. 1.

Das Dichten von Korken, die Gefäfse mit heifsem Äther, Benzol etc. verschliefsen, ist bekanntlich sehr schwierig. NEUMANN[2] schlägt als Dichtung Chromgelatine vor, die, nachdem sie dem Licht ausgesetzt worden, in Wasser und den obengenannten Lösungsmitteln unlöslich ist. Man bestreiche die zu dichtenden Stellen des Apparates deshalb mit Hülfe eines

[1] *B.* 18. 3064. — [2] *B.* 18. 3064.

Pinsels mit dieser Gelatine und setze sie zwei Tage lang dem Lichte aus. Solche Chromgelatine bereitet man durch Lösen von vier Teilen Gelatine in 52 Teilen kochenden Wassers, Filtrieren und Zusatz von einem Teil Ammoniumdichromat. Die hiermit gedichteten Stellen schliefsen absolut. Für kleinere Flüssigkeitsmengen kann auch der viel einfachere SCHWARTZsche Apparat dienen.

Im Kolben *A* wird der Äther z. B. zum Sieden gebracht, und geht dessen Dampf durch *B* nach dem Vorkühler *C* von besonderer, aus der Abbildung zu ersehender Form, an den sich der eigentliche Kühler *D* anschliefst. Aus dem Vorkühler *C* läuft der verdichtete Äther durch eine am Boden der zu extrahierenden Flüssigkeit ausmündende Röhre *E* in den Rundkolben *F*, dessen seitlich angeschmolzenes und passend gebogenes Rohr ihn wieder nach *A* zurückführt, worauf das Spiel von neuem beginnt.

D C B E F A

Fig. 2.

Die zum Ausschütteln und Umkrystallisieren dienenden Flüssigkeiten werden auch häufig als Lösungs- und Verdünnungsmittel verwendet, um Substanzen, die aufeinander reagieren sollen, in gelöstem Zustande zur Wirkung zu bringen. Man nehme als Verdünnungsmittel nicht gar zu niedrig siedende Körper. Geht eine Reaktion z. B. bei 80° am leichtesten vor sich, so ist die Verwendung des Benzols der des Äthers jedenfalls vorzuziehen. Nicht passend gewählte Lösungs- bezw. Verdünnungsmittel verhindern manche Reaktionen überhaupt.

HOFMANN und GEIGER, MARTIUS, sowie NIETZKY hatten das Amidoazoparatoluol vergebens aus Paratoluidin, welches in Alkohol gelöst war, darzustellen versucht, während NÖLTING und WITT,[1] indem sie die Umlagerung des Diazoamidoparatoluols in einer Lösung von geschmolzenem Paratoluidin vornahmen (für Diazoamidobenzol war schon früher Anilin angewandt worden), ohne jede Schwierigkeit den gesuchten Amidoazokörper erhielten.

PHENANTHREN giebt nach ZETTER[2] verschiedene Bromderivate, je nachdem die Einwirkung in Schwefelkohlenstoff- oder Ätherlösung statthat, und PINNER[3] vermochte mehrfach gebromten Aldehyd nur nach Verdünnung des Ausgangsmaterials mit Essigester zu erhalten, während bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder Chlorkohlenstoff faſsbare Produkte nicht zu erzielen waren.

RINNE beobachtete[4] bei der Darstellung von Cyanallyl aus Jodallyl und Cyankalium, daſs bei Anwendung von Äthylalkohol als Verdünnungsmittel eine Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol $C_3H_5CN + C_2H_6O$ sich bildet, welche als solche bei 173—174° siedet. Als er Allylalkohol nahm, entstand $C_3H_5CN + 3\,C_3H_6O$.

Auſser den bereits erwähnten zu Ausschüttelzwecken benutzten Flüssigkeiten dienen natürlich noch viele andere als Verdünnungsmittel, so auſserordentlich oft der **Eisessig.** Oder, aber weit seltener, z. B. das **Xylol**; so gab BISCHOFF[5] zu 90 g Methylmalonsäureester 120 ccm Xylol, und erwärmte das Gemisch alsdann mit 11,5 g Natrium am Rückfluſskühler, und das gleiche Verdünnungsmittel verwandte BRÜHL,[6] nachdem die Einwirkung von Natrium auf mit Äther oder Toluol verdünntes Borneol sich als ungenügend erwiesen hatte. Auch verdünnte letzterer[7] β-Methylamidokrotonsäureanilid mit Benzoesäureester, als es zwecks Benzoylierung mit Natronlauge und Benzoylchlorid durchgeschüttelt werden sollte.

---

[1] *B.* 17. 78. — [2] *B.* 11. 169. — [3] *Ann.* 179. 68.
[4] *B.* 6. 389. — [5] *B.* 24. 1046. — [6] *B.* 24. 3378
[7] *B.* 25. 1873.

Während bei der Einwirkung von Chloralhydrat auf Derivate des Anilins ganz ungenügende Ausbeuten erhalten werden, werden diese nahezu quantitativ, wenn man **Phenol** als Verdünnungsmittel für das Anhydrid anwendet. Löst man z. B.[1] 14 Teile Chloral (Anhydrid) in 9 Teilen Phenol und läfst in diese Lösung 12 Teile Dimethylanilin einfliefsen, so krystallisiert nach 24 Stunden das Dimethylparaamidophenyloxytrichloräthan in reichlichster Menge aus.[2] Auch Glycerin, Dimethylanilin, Naphtylamin sind für unseren Zweck empfohlen worden.

Eine ganz andere Art der Verdünnung ist die nicht mehr sehr beliebte Zugabe von **Sand, Talcum,** Kochsalz[3] etc. zu Flüssigkeiten und festen Körpern.

Heusler[4] teilt in der Beziehung mit, dafs, nachdem er, um aromatische Diazoamidoverbindungen ohne Gefahr einer Explosion zersetzen zu können, anfangs trockenen Sand als Verdünnungsmittel angewandt hatte, er im **flüssigen Paraffin** ein weit bequemeres Mittel kennen gelernt habe. Übergiefst man z. B. Diazoamidobenzol oder seine Homologen mit der acht- bis zehnfachen Gewichtsmenge dieses Materials, so löst sich beim Erwärmen die Diazoamidoverbindung auf, und bei weiterem Erhitzen findet eine durchaus ruhige Stickstoffentwickelung statt.

Zum Schlufs mag noch erwähnt sein, dafs manche feste Körper beim Zusammenbringen sich gegenseitig auch ohne Anwesenheit von Lösungsmitteln verflüssigen. Reibt man z. B. gleiche Teile Chloralhydrat und Kampfer oder Menthol zusammen, so erhält man ein dickflüssiges nicht mehr erstarrendes Liquidum.[5]

Häufig hat man **Lösungen anorganischer Salze** auf **alkoholische Lösungen** wirken zu lassen. Man wähle, da wässerige Lösungen der ersteren meist zu schlechten Ausbeuten Veranlassung geben, womöglich solche Salze, die

---

[1] *D. R. P.* 61551. — [2] *D. R. P.* 49844. — [3] *B.* 25. 3031.
[4] *Ann.* 260. 228.
[5] Tappeiner, *Arzneimittellehre.* Leipzig 1890. S. 223.

in Alkohol leicht löslich sind; statt Brom- oder Jodkalium nehme man das in Alkohol leicht lösliche Brom- oder Jodnatrium. Für Sulfocyankalium bietet das in Alkohol sehr leicht lösliche von TSCHERNIAC[1] zuerst empfohlene Baryumsalz einen trefflichen Ersatz. Auch Chlorkupfer, Chlorblei und essigsaures Blei sind z. B. in Alkohol gut löslich, und GABRIEL[2] reinigte unreines Äthylmercaptophtalimid so, dafs er zur heifsen alkoholischen Lösung eine heifse alkoholische Lösung von Bleizucker, welche mit etwas Eisessig geklärt war, gab, worauf die unlösliche Mercaptan-Bleiverbindung ausfiel. Eine den erwähnten Salzen entsprechende Cyanverbindung zur Vertretung des Cyankaliums scheint nicht bekannt zu sein, vielleicht eignet sich das kaum untersuchte Cyancalcium dazu. Cyankalium löst sich übrigens in siedendem 60%igen Alkohol ziemlich reichlich; auch ein Gemisch von zwei Teilen Alkohol und einem Teil wässeriger Blausäure ist als Lösungsmittel benutzt worden. Aus der konzentrierten wässerigen Lösung wird es jedoch bekanntlich durch Alkohol gefällt. Man verwende aber ausschliefslich das sogenannte 100%ige Salz, da das dem LIEBIGschen Cyankalium beigemischte cyansaure Kalium Veranlassung zur Entstehung meist unliebsamer Nebenprodukte giebt.

Bäder.

Um Körper gleichmäfsiger, als es über der freien Flamme möglich ist, zu erwärmen, bedient man sich der Bäder, und zwar benutzt man:

Wasserbäder, Kochsalzbäder, Salpeterbäder und Chlorcalciumbäder, welche letzteren auf die Dauer Kupfer stark angreifen. Gesättigte Kochsalzlösungen sieden nach GERLACH[3] bei 108°, gesättigte Natriumnitratlösungen bei 120°, gesättigte Chlorcalciumlösungen nach LEGRAND[4] bei 180°. Auch Glycerin-[5] und Toluolbäder[6] werden benutzt.

[1] *B.* 16. 348. — [2] *B.* 24. 1112. — [3] *Z. A.* 26. 427.
[4] *Ann.* 17. 34. — [5] *Zeitschr. anorg. Chemie.* I. 1.
[6] TITZE, *Dissertation.* Greifswald 1890.

Wasserbäder hält man, wenn angänglich, durch einen seitlichen von der Wasserleitung gespeisten Überlauf auf dauernd gleichem Niveau, um ihr Trockenbrennen zu verhüten.

Höhere Temperaturen erreicht man mit Öl-, Paraffin- oder Schwefelsäurebädern. Ihnen sind aber Metallbäder, bei denen die übelriechenden Dämpfe der ersteren die scharfen Dämpfe der letzteren fortfallen, so dafs man es nicht nötig hat, unter Abzügen zu arbeiten, bei weitem vorzuziehen. Sie bestehen aus leicht schmelzbaren Metalllegierungen, für höhere Temperaturen auch geradezu aus Blei, welches sich in einem gufseisernen Gefäfse befindet. SMITH und DAVIES[1] empfehlen beim Arbeiten mit ihnen, den in das Metall tauchenden Teil des Kolbens mit Lampenrufs zu bedecken, wodurch das Blei ihm nicht anhaftet, er auch weniger zerbrechlich werden soll.

Trockene Bäder sind Schalen, welche mit **wenig** Sand, wegen dessen sehr schlechter Wärmeleitungsfähigkeit, gefüllt sind. Man benutzt sie unter anderem für Rückflufskühler, die tagelang in Arbeit bleiben sollen, auch wenn diese alkoholische, resp. ätherische Lösungen enthalten, weil eben das Nachfüllen der Wasserbäder fortfällt. An Stelle des Sandes werden auch Graphit und Gufseisenspäne benutzt.

Ganz ausgezeichnet für Zwecke aller Art sind Luftbäder verwendbar, und zwar speziell in der ihnen neuerdings von LOTHAR MEYER[2] gegebenen Form. Eine Beschreibung derselben kann hier übergangen werden, da man sie sich kaum anfertigen lassen, sondern fertig beziehen wird.

Hat man auf dem Wasserbade Äther und ähnliche leicht Feuer fangende Stoffe abzudampfen, so läfst man, um Entzündung zu vermeiden, die Flamme, welche das Bad erhitzt, innerhalb eines engmaschigen Drahtnetzes brennen, wie es bei den DAVYschen Sicherheitslampen im Gebrauch ist.

[1] *J. Ch.* 1880. 1. 413. — [2] *B.* 22. 879.

Destillation.

Zweck der Destillation ist die Trennung flüchtiger von nicht-flüchtigen Körpern. Zweck der fraktionierten Destillation ist die Reindarstellung von Körpern durch ihre Ausführung unter genau eingehaltenen Bedingungen.[1]

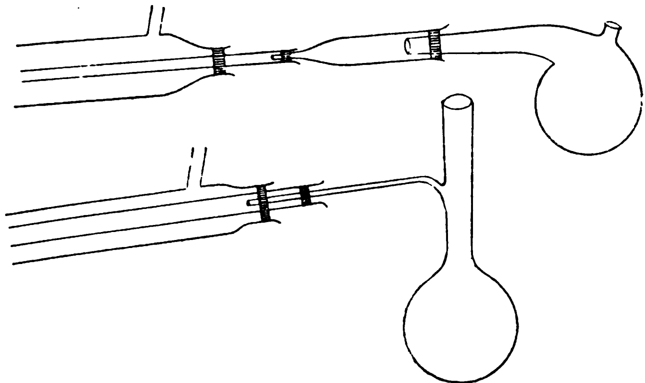


Fig. 3.

Zu destillierende Flüssigkeiten erhitzt man in einer gläsernen oder metallenen Retorte, resp. einem solchen Kolben und benutzt im Laboratorium ganz allgemein die von Liebig angegebene Kühlvorrichtung zum Verdichten der bei der Destillation übergehenden Produkte.

Retorten verbindet man mit Kühlern mittelst eines Vorstofses, durch den vermieden wird, dafs die übergehenden Gase längere Zeit mit Kork oder Kautschuk in Berührung kommen.

Kolben, aus denen destilliert werden soll, schmilzt man womöglich ein seitliches anfangs aufwärts gebogenes

---

[1] Die besonderen Vorsichtsmafsregeln, welche die Reindarstellung von destilliertem Wasser erfordert, finden sich in den „*Untersuchungen über die chemischen Proportionen*“ etc., von Stas, übersetzt von Aronstein. Leipzig 1867. S. 110, sowie auch *B.* 24. 1492. angegeben.

Rohr an, welches eine bequeme Verbindung derselben mit dem Kühlrohr gestattet und die Gase ebenfalls vor Berührung mit Kork oder Kautschuk schützt. Stellt man die Verbindung des Kolbens mit dem Kühlrohr durch ein durch den Stopfen des ersteren geführtes, passend gebogenes Glasrohr her, so schneidet man dieses schief ab, und damit die sich an dasselbe anhängenden Tropfen nicht mit übergerissen werden, versieht man es ein wenig über dem Ende mit einem Loche, welches den Gasen ungehinderten Durchgang gestattet.

Um die Kühler bequem mit der Retorte oder dem Kolben verbinden zu können, darf das innere Kühlrohr nicht zu eng sein. Da aber ein Kühlrohr um so besser seinen Zweck erfüllt, je enger es ist, bedient man sich, um beiden Forderungen gerecht zu werden, etwa folgender Vorrichtungen.



Fig. 4.

An das eigentliche Kühlrohr, welches beliebig eng gewählt werden kann, schmelzt man ein weiteres Stück Glasrohr an, welches dann die Verbindung in gewöhnlicher Weise herzustellen gestattet, oder man legt in ein weites Kühlrohr ein engeres Rohr von passender Dimension, welches an beiden Seiten zugeschmolzen ist, und damit es nicht der Länge nach aufliegt, an verschiedenen Stellen Höcker trägt. Um sein Durchfallen durch das Kühlrohr zu vermeiden, ist dieses an passend gewählter Stelle einseitig eingedrückt. Selbst verhältnismäfsig kurze Kühler, durch welche Ätherdampf grofsenteils gasförmig durchgeht, gestatten nach Einlage einer solchen Röhre, diesen rasch ohne Verlust abzudestillieren.

Bei fast allen Destillationen ist es nötig, die Temperatur des über der siedenden Flüssigkeit befindlichen Dampfes zu wissen, und alle Siedepunktsangaben beziehen sich, falls nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt ist, hierauf. Daraus folgt, dafs man Thermometer stets so zu befestigen hat, dafs sie sich einige Centimeter über der siedenden Flüssigkeit befinden.

Viele Flüssigkeiten haben die Eigenschaft während des Siedens zu **„stofsen"**, plötzlich stark aufzuspritzen. Eine schwache Gasentwickelung in ihnen pflegt dies am besten zu beseitigen, und so giebt man, wenn die in Arbeit befindlichen Substanzen es vertragen, in saure Flüssigkeiten ein wenig Natriumamalgam[1], in alkalische etwas Zink. Ist dies nicht angänglich, so wird zur Vermeidung derartiger durch den Siedeverzug veranlafster Störungen empfohlen, in die Flüssigkeit Platinschnitzel (auch für alkoholische Lösungen geeignet), Thonstücke, Kapillarröhren, Glasperlen, Talk zu geben; nach KELBE[2] ist ein Stückchen mit Platindraht beschwerten Bimssteins ein fast unfehlbares Mittel dagegen. Am sichersten scheint aber das von BISCHOFF und HJELT[3] angegebene Verfahren zu wirken. Der betreffende Rundkolben wird in einen BABOschen Trichter gestellt und bis zu einem Drittel des Halses mit Asbestpappe seitlich und von oben umkleidet. Der durchlochte Deckel dieser Pappe läfst nur den Kolbenhals herausragen.

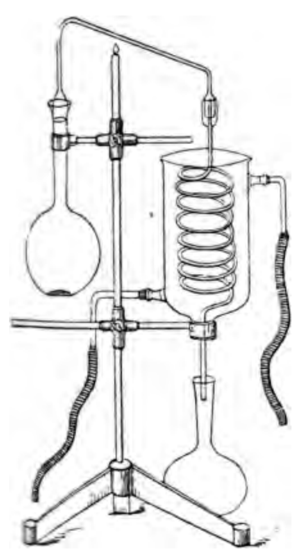


Fig. 5.
Kühler bei Verwendung von Eis oder Kältemischungen.

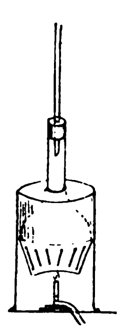


Fig. 6.
BISCHOFF u. HJELT. Verfahren gegen den Siedeverzug.

[1] *A. Pth.* 7. 57. — [2] *B.* 13. 1401. — [3] *B.* 21. 2094.

In ganz anderer Weise, nämlich durch Einwirkung auf die Oberfläche,[1] verhindert KUNZ[2] das Überschäumen wässeriger Flüssigkeiten bei Destillationen, und zwar mit Hülfe von ein wenig Paraffin, welches so zur Verwendung kommt, daſs ein der Flüssigkeit aufschwimmender, peripherischer und der Kolbenwandung anliegender Paraffingürtel von 1—2 cm Breite entsteht, in dessen Centrum dann die Flüssigkeit ruhig und ohne jedes Schäumen siedet. Scheiden Lösungen während des Siedens feste Substanzen aus, welche durch ihr Ablagern am Boden das Stoſsen veranlassen, so wird ein kräftiger, die Ablagerung verhindernder Gasstrom, der während des Kochens durchgeleitet wird, gute Dienste thun. Auch lassen sich viele Flüssigkeiten, welche beim Erhitzen über freiem Feuer stoſsen, aus passend gewählten Bädern ganz ruhig überdestillieren.

Unter einer **fraktionierten** Destillation versteht man nun eine solche, bei der immer diejenigen Teile des Destillats aufgefangen werden, während deren Übergehens das Thermometer nur innerhalb geringer Grenzen geschwankt hat. Durch genügend oft wiederholte Destillation der Teile gelangt man schlieſslich zu einem Produkt, welches, während das Thermometer längere Zeit nicht mehr oder kaum seinen Stand änderte, überging. Man ist dann, abgesehen von verschwindend wenigen Ausnahmen, durch die fraktionierte Destillation zu einem chemisch reinen Körper gelangt.

Wenn möglich, nimmt man Siedepunktsbestimmungen so vor, daſs sich das Thermometer bis zur angezeigten Temperatur im Dampfe der siedenden Flüssigkeit befindet, indem man Kölbchen mit genügend hoch angeschmolzenem seitlichen Rohr benutzt. Das läſst sich aber nur in den

[1] Weit weniger bekannt, als es verdient, ist auch, daſs der Schaum auf kalten Flüssigkeiten, sei es, daſs er von einer Kohlensäureentwickelung, sei es, daſs er vom Schütteln stark alkalischer Flüssigkeit herrührt, beim Hinaufgieſsen von ein wenig Äther sofort zusammenfällt.

[2] *Ar.* 1887. 632.

wenigsten Fällen bewerkstelligen, meist wird ein Teil des Thermometers aus dem Dampfe herausragen, und dann ist es nötig, für diesen Teil eine **Korrektur** anzubringen.

Nach Kopp[1] verfährt man dazu folgendermaſsen: In den Tubulus der Retorte, in welcher z. B. die Flüssigkeit erhitzt werden soll, setzt man vermittelst eines durchbohrten Korkes das Thermometer ein und notiert die Stelle der Thermometerskala während des Destillierens. Ein zweites mittelst eines Stativs verschiebbares Thermometer bringt man mit seiner Kugel dicht an die Röhre des eingesetzten Thermometers an die Mitte des Quecksilberfadens, welcher bei der Siedepunktsbestimmung in der Thermometerröhre über den Kork herausragt. Zweckmäſsig ist es noch, durch einen horizontalen Schirm dicht über dem Kork den Einfluſs der Flamme auf die den herausragenden Quecksilberfaden umgebende Luft zu vermindern. Der korrigierte Siedepunkt ist dann gleich $T + N(T - t)\ 0{,}000154$, wo T der direkt abgelesene Siedepunkt, t die Temperatur des Hülfsthermometers und N die Länge des herausragenden Quecksilberfadens von der Mitte des Korkes bis zu T ist. (Siehe auch im Kapitel „Schmelzpunktsbestimmungen".)

Der Siedepunkt jeder Flüssigkeit hängt aber auch von dem auf ihr lastenden Atmosphärendruck ab. Nach Landolt[2] ermäſsigt er sich in der Nähe des Normalbarometerstandes für je 1 mm Minderdruck um 0,043°. Zur Zeit ist es mit Unrecht Gebrauch anzugeben, bei welchem Luftdruck der betreffende Siedepunkt bestimmt ist, statt ihn auf den Normaldruck umzurechnen.

Städel und Hahn[3] haben einen Apparat konstruiert, welcher es gestattet, Destillationen und Siedepunktsbestimmungen bei beliebig variiertem Luftdruck auszuführen. Bei der Seltenheit derartiger Bestimmungen, abgesehen von den Destillationen im stark luftverdünnten Raume, die weiterhin abgehandelt werden sollen, soll hier nur auf den Apparat hingewiesen werden. Die

[1] *Ann.* 94. 263. — [2] *Ann.* Suppl. 6. 175. — [3] *Ann.* 195. 218.

Angriffe,[1] welche derselbe erfahren hat, haben sie als unberechtigt zurückgewiesen; doch hat SCHUMANN[2] später noch Verbesserungen desselben angegeben.

Betreffs der Thermometer ist folgendes zu erwähnen: ZINCKE[3] hat zuerst zwecks leichterer Handhabung für höher siedende Flüssigkeiten Thermometer zur Benutzung empfohlen, bei denen die dicht über der Kugel beginnende Graduierung bereits 100° anzeigt, wodurch, ohne die Thermometer gar zu lang zu machen, die einzelnen Grade nicht zu nahe aneinanderfallen.

GRÄBE[4] hat dann Thermometer zu verwenden vorgeschlagen, deren Quecksilberfaden ganz von Dampf umgeben ist, resp. nur wenig aus diesem herausragt, so daſs der Fehler äuſserst gering wird.

Mit jedem beliebigen Thermometer kann man dann auch die korrigierten Schmelzpunkte erhalten, wenn man es mit vier genau kontrollierten vergleicht, von denen das erste bis 100° ausreicht, bei dem zweiten der tiefste Punkt bei 100°, bei dem dritten bei 216 bis 218° (Siedepunkt des Naphtalins), bei dem vierten bei 304 bis 306° (Siedepunkt des Benzophenos) liegt. Die Vergleichung ist natürlich unter möglichst ähnlichen Bedingungen vorzunehmen.

ANSCHÜTZ[5] teilt mit, daſs er zur Erzielung einer noch gröſseren Genauigkeit die Thermometerskala auf sieben kurze Thermometer verteilt habe, deren Grade noch in Fünftel geteilt sind, wodurch das Herausragen des Quecksilberfadens aus dem Dampfe siedender Flüssigkeiten wohl immer vermieden werden kann.

Die Verwendbarkeit der mit Stickstoff unter Druck gefüllten GEISSLERschen Thermometer reicht bis 460°[6], SCHWEITZER[7] erwähnt ein GERHARDTsches, dessen Skala sogar bis gegen 500° sich erstreckt.

Ein Vergleich des letzteren mit dem Luftthermometer — ein sehr einfaches, für chemische Arbeiten

---

[1] *B.* 13. 839. — [2] *Poggend. Ann.* 212. 44. — [3] *Ann.* 161. 95.
[4] *Ann.* 238. 320.
[5] *Destillation unter vermindertem Druck.* Bonn 1887. S. 16
[6] *Ann.* 259. 106 und *Ann.* 264. 124. — [7] *Ann.* 264. 194.

geeignetes haben MEYER und GOLDSCHMIDT[1] angegeben — ließs aber bei Temperaturen von über 400° eine Korrektion von 29° notwendig erscheinen.

Die neueren elektrischen Thermometer werden wol die zur Bestimmung hoher Temperatur jetzt bequemsten sein, zumal für explosive Substanzen, da die abzulesende Skala in beliebiger Entfernung aufgestellt werden kann.

Thermometer werden sehr häufig zerbrechen, wenn man sie direkt durch Korke oder Kautschukstopfen schiebt oder nach der Benutzung aus denselben herausziehen will. Um das zu vermeiden, bedient man sich einer an die Stopfbüchsen der Maschinen erinnernden Vorrichtung.

Durch den Stopfen geht eine Glasröhre weit genug, um das Thermometer durch dieselbe durchführen zu können. Über das äufsere Ende dieses Rohres zieht man ein nicht zu weites Stück Gummischlauch, welches nach dem Durchschieben des Thermometers dieses festhält. Mit dieser Vorrichtung kann man nach vollständiger Montierung der Apparate das Thermometer leicht in dieselben einführen und ebensoleicht nach beendeter Operation wieder entfernen. Hat man komplizierte Destillationsapparate zusammengesetzt, an denen sich schliefslich eine oder mehrere Stellen als nicht ganz dicht erweisen, so kann man sich so helfen, dafs man durch den ganzen Apparat einen schwachen Luftstrom saugt, durch den dann das Austreten von Dämpfen aus ihm zur Unmöglichkeit wird.

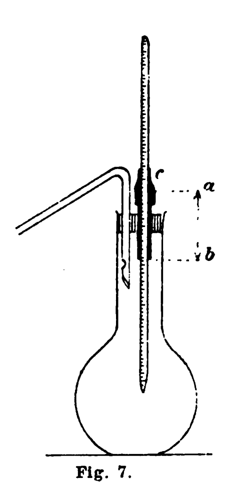


Fig. 7.

(Durch den Kork des Kolbens geht ein Stück Glasrohr *a*, *b*, durch dieses wird das Thermometer geschoben, welches durch ein Stückchen Kautschukschlauch *c* festgehalten wird.)

[1] *B.* 15. 141.

Die **fraktionierte** Destillation,[1] d. h. also die Trennung von unzersetzt flüchtigen flüssigen Gemischen mit Hülfe des verschiedenen Siedepunktes der in ihr enthaltenen chemischen Individuen läſst sich durch gewiſse Vorrichtungen unterstützen, welche den Kolonnenapparaten der Groſsindustrie nachgebildet sind; manchmal ist sie überhaupt nur auf diesem Wege zu erreichen.[2]

Auf Veranlassung von V. Meyer hat Kreis[3] die verschiedenen vorgeschlagenen Apparate auf ihre Wirksamkeit geprüft und ist dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

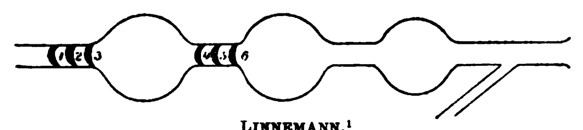
1. Am besten bewährten sich für fraktionierte Destillation von Substanzen mit dem Siedepunkt gegen 100° der Linnemannsche **Drahtnetzaufsatz** und die Hempelsche **Sianderöhre.** Den le Bel-Henningerschen Apparat, welcher den Linnemannschen durch seitlich angebrachte Abfluſsröhren zu verbessern trachtet, erklärt er für zu kompliziert und in nichts dem ursprünglichen überlegen, denn es sei durchaus kein Fehler desselben daſs man das Sieden öfters unterbrechen müsse, weil die Platindrahtnetze sich mit Flüssigkeit füllen. Durch diesen öfteren Stillstand der Destillation wird nämlich der leichter flüchtige Bestandteil sozusagen abgeblasen, und man erreicht rascher eine Trennung.

Die Hempelsche Vorrichtung besteht aus einer Röhre die mit Glasperlen gefüllt wird, und verdient, weil sie leicht herzustellen und ganz aus Glas besteht, vielleicht noch den Vorzug vor dem Linnemannschen Aufsatz Mit dieser Methode erreicht man durch eine Destillation ein Resultat, zu dem man bei Anwendung eines Kolbens ohne Aufsatz zwölf Destillationen braucht.

2. Bei Anwendung des Wurtzschen Glaskugelaufsatzes erreicht man mit sechs Destillationen ebensoviel wie bei Destillationen aus dem Kolben ohne Aufsatz

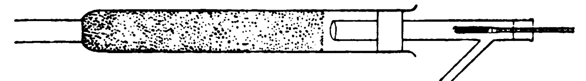
[1] Manche nennen sie jetzt gebrochene Destillation. Da wäre es aber wohl richtiger sie „gebrochenes Überziehen" zu nennen welch letzteres Wort gesetzlich für das Fremdwort Destillation bei uns eingeführt ist.

[2] *B.* 22. 607. — [3] *An.* 224. 268.

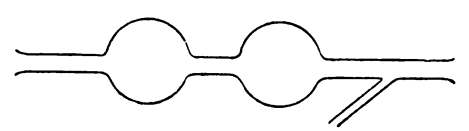


LINNEMANN.[1]
(*1*, *2*, *3*, *4*, *5*, *6* sind kleine Körbchen aus Platindraht.)

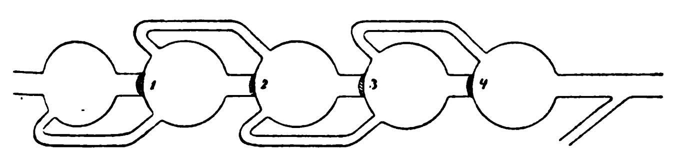
Die Füllung besteht aus Glasperlen.



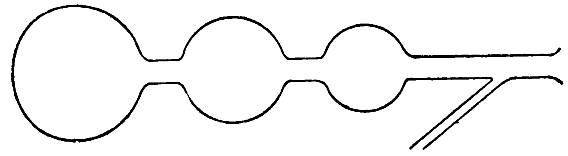
HEMPEL.[2]



WURTZ.[3]



LE BEL-HENNINGER.[4]
(*1*, *2*, *3*, *4* sind kleine Körbchen aus Platindraht.)



Kolben mit Kugelaufsatz.[5]

Fig. 8.

---

[1] *Ann.* 160. 195. — [2] *Z. A.* 20. 502. — [3] *Ann.* 93. 108.
[4] *B.* 7. 1084. — [5] *Ann.* 224, 268.

mit zwölf Destillationen. Die Wirkung des WURTZschen Aufsatzes wird nicht verändert, wenn man statt zwei vier Kugeln anwendet, oder die Röhre den vier Kugeln entsprechend erweitert.

3. Auch für hochsiedende Körper ist die Destillation aus einem Kolben mit Kugelaufsatz wesentlich besser, als aus einem Kolben mit verlängertem Hals.

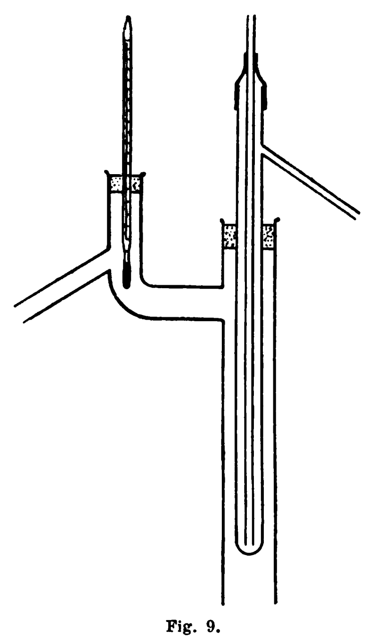


Fig. 9.

Für geringe Substanzmengen oder solche Körper, welche Kork, Kautschuk u. s. w. angreifen, soll man nach HANTZSCH[1], statt einen besonderen Glasperlenaufsatz auf die Fraktionierkölbchen aufzusetzen, die Glasperlen direkt in den entsprechend verlängerten und verdickten Hals eines solchen füllen und das Hinunterfallen durch ein bis über den Bauch des Kölbchens eingeführtes Platin- oder Nickeldrahtnetz verhindern. Auch sonst findet man öfter in der Litteratur die Ansicht ausgesprochen, daſs Kolben mit längerem, kugelförmig aufgeblasenem Hals solchen mit aufgesetzten Kugeln vorzuziehen seien.

Die bessere Zerlegung eines auf dem Wege der Fraktionierung zu trennenden Dampfgemisches sucht WINSSINGER[2] in anderer Art, und zwar so zu erreichen, daſs er in dieses ein unten geschlossenes Rohr (Fig. 9) hinein-

[1] *B.* 16. 2642. — [2] *Ann.* 249. 57.

ragen läfst, durch das während der Destillation Wasser oder Quecksilber in einem sehr langsamen, durch einen Hahn regulierten Strome cirkuliert. Wasser wird bei den unter 100°, Quecksilber bei den höher siedenden Flüssigkeiten verwendet. Die kleinste Abänderung der durchfliefsenden Menge veranlafst sofort ein Steigen oder Fallen der Thermometerskala, und durch passende Regulierung des Zuflusses soll mit voller Sicherheit die Scheidung der Dämpfe bei einer bestimmten Temperatur zu erreichen sein. Nach CLAUDON[1] erhöht das Umwickeln des inneren Rohres mit Drahtnetz die Wirksamkeit des Apparates, der bei seiner Anwendung stets vor äufserem Luftzug geschützt aufzustellen ist, noch bedeutend.

Hat man Destillationen unter Durchleiten eines Gases, wie Wasserstoff oder Kohlensäure, auszuführen, so bedient man sich nach HOFMANN[2] eines in folgender Weise hergerichteten Kolbens. (Siehe die Zeichnung.)

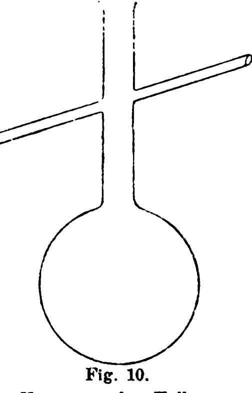


Fig. 10.
HOFMANNscher Kolben.

Sind Substanzen längere Zeit zu erhitzen, die selbst oder von denen ein Teil flüchtig ist, so nimmt man das Sieden in einem Kolben oder einer Retorte vor, welche mit einem Kühler so verbunden ist, dafs das Verdampfende immer wieder zurückfliefsen mufs. Will man hierbei den Druck im Apparat etwas erhöhen, so verschliefst man das Kühlrohr mit einer abwärts gebogenen Glasröhre, welche man bis zu einer gewissen Tiefe in Quecksilber eintauchen läfst. Handelt es sich darum festzustellen, ob während des Prozesses aus dem **„Rückflufskühler"** Gase entweichen, so verbindet man dessen Ende mit einem mit einer geeigneten Flüssigkeit gefüllten LIEBIGschen Kugelapparat. Andererseits ist es oft erwünscht, das bei einer am Rückflufskühler ausgeführten

[1] *B. Par.* 42. 613. — [2] *B.* 6. 293.

Operation sich bildende Wasser, trotz der Gegenwart des Kühlers, zu entfernen. EPHRAIM[1] erreicht das so, daſs er um das Steigrohr ein Bleirohr, durch das Dampf geleitet wird, führt. GABRIEL[2] bog das Ende eines so hergerichteten Luftkühlrohres abwärts, und die Menge des abtropfenden Wassers lieſs zugleich erkennen, wie weit die Reaktion gediehen war. In ganz ähnlicher Art verfährt BISCHOFF, um den bei der am Rückfluſskühler ausgeführten Verseifung eines hochsiedenden Esters abgespaltenen leicht flüchtigen Alkohol sofort aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.[3]

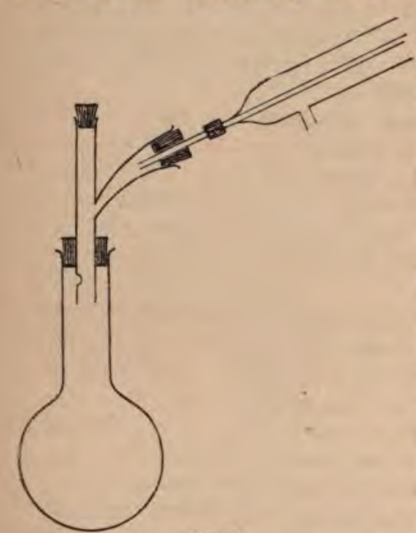


Fig 11.
Kolben mit einem Aufsatz für Rückfluſskühlung zum Einbringen auch von festen Substanzen während des Betriebes.

Droht sich der Rückfluſskühler durch eine in ihm erstarrende Substanz zu verstopfen, so giebt man, wenn angänglich, ein für diesen Körper geeignetes, genügend leicht flüchtiges Lösungsmittel zu. GOTTSCHALK[4] setzte z. B., als er Pentamethylbenzol mit Salpetersäure oxydierte, um die im Kühler erstarrenden Kohlenwasserstoffe zurückzuwaschen, dem siedenden Gemisch die hierfür nötige Menge Benzol hinzu.

Entwickelt sich während des Siedens am Rückfluſskühler ein Gas, oder wird ein Gasstrom durch den Inhalt des Kolbens geleitet, so wird er trotz der besten Kühlung, der Tension der Flüssigkeit entsprechend, etwas von derselben mit fortführen. Leitet man dann den Gas-

[1] *B.* 24. 1027. — [2] *B.* 18. 3470. — [3] *B.* 21. 2093.
[4] *B.* 20. 3287.

[s]trom nach seinem Austritt aus dem Kühler nachträglich [d]urch Wasser, so wird dieses den gröfsten Teil des [M]itgerissenen zurückhalten. Stellt man beispielsweise [C]hlorkohlenstoff durch Einleiten von Chlor in siedendes Chloroform im Sonnenlicht dar und leitet das unabsorbiert entweichende Gas durch Wasser, so scheidet sich in diesem allmählich ziemlich viel einer schweren Flüfsigkeit, ein Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, ab. Die infolge ihrer Länge für Rückflufszwecke etwas unbequemen LIEBIGschen Kühler lassen sich für Metall nicht angreifende Flüssigkeiten durch die recht handlichen SOXHLETschen Kugelkühler (siehe die BECKMANNsche Molekulargewichtsbestimmung) ersetzen.

Nach VOLHARD [1] ist es zweckmäfsig, Retorten, welche lange Zeit ziemlich hoch am Rückflufskühler erhitzt werden sollen, aus Kaliglas zu nehmen und deren Bauch, wie es in alten Zeiten üblich war, mit einer dünnen Schicht von Lehm und Sand zu überziehen. Solche **beschlagenen** Retorten hat er wochenlang im Gebrauch gehabt, während nacktes Glas, zumal das gewöhnliche Natronglas, selten mehr als eine solche Operation aushält.

Das Beschlagen führt man nach OTTO [2] folgendermafsen aus: Man verreibt Lehm oder mageren Thon mit Wasser, dem ein wenig Soda zugesetzt ist, zu einem zarten Brei und streicht diesen mittelst eines Pinsels oder einer Feder auf das Glas. Ist der Anstrich trocken, so wird ein zweiter gemacht, und dies genügt meist, obgleich der Überzug nicht dicker als ein Kartenblatt ist. Beschlägt man die ganze Retorte, so läfst man zwei kleine gegenüberliegende Stellen frei, durch welche man die Vorgänge im Innern beobachten kann.

WINKLER [3] empfiehlt, 3 Teile feingemahlene Chamotte und 1 Teil rohen Thon mit käuflicher Wasserglaslösung anzurühren und diesen Schlicker auf das zu schützende Glas aufzutragen. Nach dem Trocknen auf dem Sandbade wiederholt man diesen Anstrich zwei- bis dreimal.

[1] *Ann.* 253. 207.
[2] GRAHAM-OTTO, *Lehrb. der Chemie.* 4. Aufl. S. 127 u. 385.
[3] *B.* 24. 1971.

Viele Körper, die an und für sich wenig oder kaum unzersetzt flüchtig sind, lassen sich durch einen **Strom von Wasserdampf** verflüchtigen, eine Methode, die zugleich für viele Fälle die bequemste Trennung derartiger Körper von ihren Begleitern bildet.

Man verfährt so, dafs man durch die betreffende Flüssigkeit, die man zweckmäfsig selbst im Wasser- oder Sandbade erwärmt, einen Dampfstrom leitet.

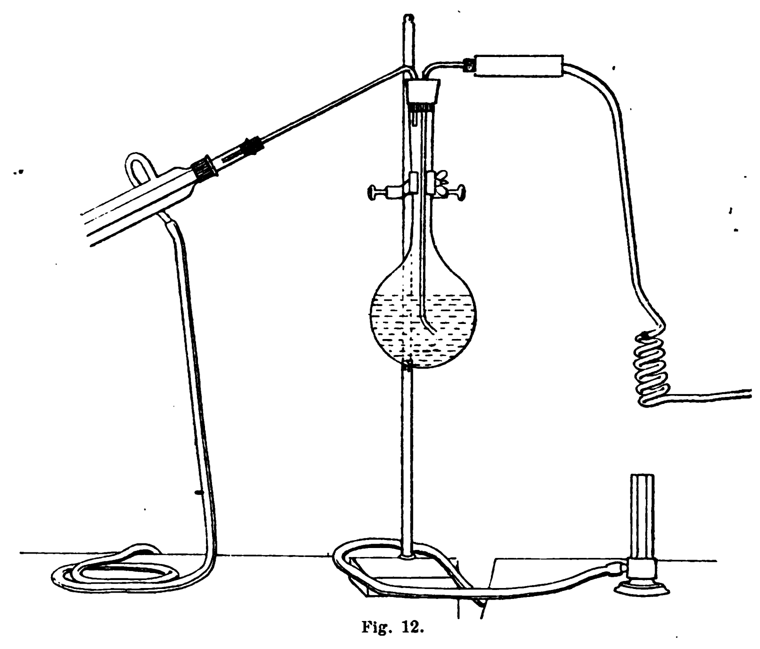


Fig. 12.

Diesen entwickelt man am besten aus einem metallenen Kessel. Mangels eines solchen nimmt man einen Kolben von einigen Litern Inhalt, füllt ihn halb mit Wasser und giebt nach Zusatz weniger Tropfen Schwefelsäure mehrere Stückchen Zink hinein. Während des Kochens findet dann eine ganz schwache Wasserstoffentwickelung statt, und man erhält ohne irgendwelches Stofsen einen regelmäfsigen, stundenlang vorhaltenden Wasserdampfstrom.

Sollen sich leicht durch Oxydation färbende Produkte, — aromatische Amidoverbindungen z. B. — mit Wasserdämpfen übergetrieben werden, so arbeitet man im Kohlensäurestrom, oder nach BECHHOLD[1] wird es angebracht sein, das zur Dampferzeugung dienende Wasser vorher mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Nach SCHULTZ[2] ist es in manchen Fällen vortheilhaft, um ungefärbte Körper zu erhalten, der zu destillierenden Flüssigkeit Tierkohle zuzusetzen.

Beschleunigt wird die Destillation im Wasserdampfstrom, ja in vielen Fällen destillieren die Körper überhaupt nur über, wenn man statt des gewöhnlichen Dampfes diesen in **überhitztem** Zustande anwendet.

Man bewirkt die Überhitzung so, dafs man den Wasserdampf durch eine kupferne Spirale (Fig. 12) von ca. zehn Windungen gehen lässt, welche durch einen Vierbrenner erhitzt werden. Das Kupferrohr habe etwa 5 mm lichte Weite bei 1,5 mm Wandstärke und ein hart gelötetes Ansatzstück zur bequemen Befestigung des Stopfens; seine Spirale sei durch Umwickelung eines Dorns von etwa 3 cm Durchmesser erhalten.

Die weitere Verbindung des Apparates kann, wenn auch Kautschuk solche Temperaturen nicht im entferntesten aushält, meist noch durch Korke bewerkstelligt werden. Versagen auch diese, so mufs Speckstein und ähnliches aushelfen.

Nur bei recht empfindlichen Substanzen wird es nötig, mit dem Grade des Überhitzens vorsichtig zu sein. So erwähnt SALKOWSKI,[3] dafs die durch Fäulnis gewinnbare Skatolkarbonsäure, wenn man sie auf diesem Wege überzutreiben sucht, zu einem beträchtlichen Teile verharzt, falls der Dampfstrom zu stark überhitzt ist.

Es ist gut, das in die destillierende Flüssigkeit tauchende, am Ende etwas gekrümmte Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase herzustellen, welches weniger leicht in diesem Falle als leichtschmelzbares springt, wenn es auch nach längerem Gebrauch ebenso spröde

---

[1] *B.* 22. 2378. — [2] *B.* 20. 2721. — [3] *Z.* 9. 493.

wird, wie dieses. Das zu Destillierende zu erwärmen, ist in diesem Falle unnötig, da der überhitzte Dampf die Temperatur stets auf dem der gelösten Salzmenge entsprechenden Siedepunkt erhält. Will man diesen möglichst hoch haben, so giebt man deshalb absichtlich ein indifferentes Salz in die der Verarbeitung zu unterwerfende Flüssigkeit.

Rasinski[1] hat Versuche über fraktionierte Destillation im Wasserdampfstrom ausgeführt, ohne bei den Petrolkohlenwasserstoffen, mit denen er arbeitete, günstige Erfolge zu erzielen. Lazarus[2]) hat dann, nachdem Naumann gezeigt hat, daſs mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten im Wasserdampfstrom stets bei Temperaturen sieden, welche unter dem Siedepunkte des Wassers liegen, die Versuche wieder aufgenommen. Er destillierte die zu fraktionierenden Gemische in einem nicht zu starken Dampfstrom und fing das Destillat in zwei bis drei Partien auf. Aus einem Gemisch von 25 ccm Toluol und 25 ccm Nitrobenzol erhielt er:

Fraktion	Temperatur	Volum	Gehalt an Toluol	Nitrobenzol
1	90—95°	21 ccm	19 ccm	—
2	95—98°	6 „	3,5 „	—
3	98°	23 „	— „	23 ccm

Wiedergewonnen wurden also 22,5 ccm Toluol und 23 ccm Nitrobenzol. Benzol und Toluol lieſsen sich nach der Methode nicht mehr scharf sondern; es lassen sich demnach, wie Lazarus angiebt, nur solche Flüssigkeiten gut trennen, deren Siedepunkte nicht allzunahe bei einander liegen.

So gut wie mit den Dämpfen des Wassers sind nun manche Körper auch mit den Dämpfen anderer Flüssigkeiten flüchtig, ein Verhalten, das ein sehr verwendbares Mittel für ihre Trennung und Gewinnung abgeben kann, So ist nach Bunzel[3] das Übertreiben des α-Pipecolins mit **Alkoholdämpfen** das beste Verfahren zu dessen

[1] *J. pr. Ch.* 137. 39. — [2] *B.* 18. 577. — [3] *B.* 22. 1053.

Reindarstellnng, und völlig reines Nitropropylen gewinnt man nach ASKENASY und VICTOR MEYER[1] am leichtesten, wenn man das Material im **Ätherdampfstrom** schnell destilliert. Auch Acetonylaceton z. B. ist mit Ätherdämpfen in nicht unbeträchtlicher Menge flüchtig.[2] (Siehe auch Seite 10.) Bei der Darstellung derartiger Körper verwendet man natürlich, wenn es sich um wiederholtes Ausschütteln derselben aus Lösungen handelt, stets den Äther, welcher bereits zu diesem Zwecke gedient hat und durch Destillation wiedergewonnen wurde, um so dem Materialverlust auf bequeme Weise zu begegnen.

Trockene Destillation.

Unterwirft man organische Körper der trockenen Destillation, so tritt starker Zerfall ein. Bis gegen das Jahr 1830 war aber die Kenntnis der Vorgänge kaum weiter gediehen, als daſs man wuſste, daſs hierbei Wasser, teerartige Öle und feste Rückstände erhalten werden. Zu der Zeit wurde erkannt, daſs hierbei die organischen Substanzen in einfachere Körper zerfallen, etwa in Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, feste, flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe und in Kohle. Andererseits teilte aber SAUSSURE[3] mit, daſs beim Durchleiten von Alkohol- oder Ätherdämpfen durch glühende Röhren sich Naphtalin bildet.

LIEBIG und DUMAS fanden dann 1832, daſs bei der Destillation essigsaurer Salze Wasser, Kohlensäure und Aceton erhalten wird, und PERSOZ[4] entdeckte die Bildung von Kohlensäure und Methan bei Zersetzung derselben Salze unter abgeänderten Bedingungen. Nachdem dann noch MITSCHERLICH[5] 1833 konstatiert hatte, daſs bei der trockenen Destillation benzoesaurer Salze gleiche Volumina Benzol und Kohlensäure — beide im gasförmigen Zustande gemessen — erhalten werden, ist diese Operation zu einer in den Laboratorien sehr häufig ausgeführten geworden.

[1] *B.* 25. 1702. — [2] *B.* 22. 169. — [3] GMELIN. 4. Aufl. 4. 552.
[4] *Ann.* 33. 181. — [5] *Ann.* 9. 43.

Bei der trockenen Destillation verfährt man im allgemeinen so, daſs man die Substanz in geringer Menge aus kleinen Retorten, aus Kugelröhren, oder einfach aus schwer schmelzbaren Glasröhren, die man im Verbrennungsofen erhitzt, destilliert. Um einem unerwünschten Zusammensintern vorzubeugen, mischt man sie mit Quarzsand oder ähnlichem. WIESER[1] mischte Guajakharz z. B. mit Bimssteinstückchen. Sehr beachtenswert ist der Vorschlag von JACOBSEN,[2] dem zu Destillierenden, z. B. Kalksalzen, Eisenfeile zuzusetzen. Durch diesen Zusatz werden die Übelstände, welche in der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit und in dem Zusammensintern der Kalkmischung ihren Grund haben, völlig vermieden. Die gleichmäſsige Destillation vollendet sich bei verhältnismäſsig niedriger Temperatur, und die Glasretorten können immer wieder für neue Operationen benutzt werden.

Trockene Destillationen sind in der Regel sehr zeitraubend, weil man, um gute Ausbeuten zu erzielen, nur kleine Mengen auf einmal destillieren darf, da eine gröſsere Quantität, um sie im Innern vollkommen zu erhitzen, stark überhitzt werden müſste. Hierzu trägt auch die Gestalt des gewöhnlich hohen länglichen Retortenbauches bei.

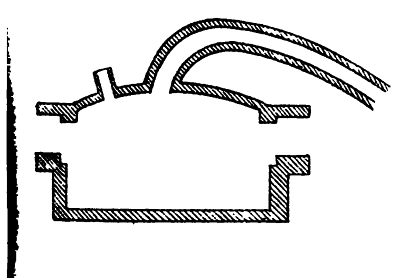
Dieser Miſsstand würde vermieden werden, wenn die zu destillierende Salzmischung auf einer Platte ausgebreitet und die Destillationsprodukte trotzdem aufgefangen werden könnten. Die TER MEERsche Retorte[3] entspricht nun möglichst diesen Bedingungen. So wurde ein Gemisch von gleichen Teilen buttersauren und ameisensauren Kalkes in Portionen von je 50 g destilliert, und durch 20 Destillationen wurden 270 g Rohaldehyd gewonnen. LIEBEN und ROSSI[4] hatten früher durch 100 Destillationen desselben Gemisches zu je 10 g aus Glasretorten etwa 250 g Rohaldehyd erhalten. Die Einrichtung der Retorte geht ohne weiteres aus der Abbildung Fig. 13 (1/4 der natürlichen Gröſse) hervor. Nach MAGER[5] läſst sich

---

[1] *M. Ch.* 1. 595. — [2] *B.* 12. 429. — [3] *B.* 9. 844.
[4] *Ann.* 158. 147. — [5] Dissertation Leipzig 1890.

die Ausbeute bei Verwendung von Glasretorten, die 10 bis 15 g fassen, dadurch verbessern, daſs man sie mit einem zerlegbaren Eisenmantel umgiebt, durch den sich die Wärme gleichmäſsiger auf den Inhalt überträgt.

Wenn auch zumeist möglichst trockene Kalksalze zur trockenen Destillation kommen, um das COO der Karboxylgruppe aus der betreffenden Säure herauszunehmen, so ist das mehr ein Herkommen, als ein auf bestimmten Gründen beruhender Gebrauch. Die Zumischung von ebenfalls scharf getrocknetem Calciumkarbonat zum organisch sauren Kalksalz soll übrigens die Ausbeute günstig beeinflussen.



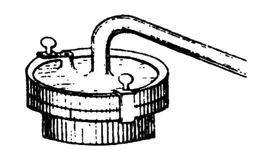


Fig. 13.

Auch sei darauf hingewiesen, daſs nicht immer die an verschiedene Basen gebundene Säure bei der trockenen Destillation das gleiche Produkt liefert. So bekamen Meyer und Hoffmeyer [1] bei der Destillation von Hydrofluoransäure mit Kalk Xanthon, bei Anwendung von Baryt oder Natronkalk erhielten sie aber ein ganz anderes Derivat dieser Säure.

Es giebt jedoch auch viele Fälle, in denen für den vorliegenden Zweck die Natrium- oder Kaliumsalze den Erdalkaliverbindungen überhaupt vorzuziehen sind. Und als Grosjean [2] 2 Teile bei 120° getrocknetes undecylensaures Barium, innig gemengt mit 1 Teil pulverförmigem Natriumäthylat, in eine Retorte aus schwer

[1] *B.* 25. 2121. — [2] *B.* 25. 478.

schmelzbarem Glas brachte, erhielt er durch Erhitzen des Gemisches unter einem Druck von 50 mm Decylen in einer Ausbeute von über 50 % der Theorie.

LELLMANN und REUSCH[1] erhielten, als sie orthochinolinsulfosaures Natrium mit dem fünffachen Gewicht Cyankalium bei wenigen Millimetern Druck destillierten, das gesuchte Orthocyanchinolin.

Trockene Silbersalze werden ebenfalls häufig destillirt, und KACHLER[2] hat für den Verlauf dieser Operation bei fettsauren Silbersalzen sogar eine allgemeine Zersetzungsgleichung zu geben versucht.

PECHMANN[3] unterwarf, da das trockene Silbersalz der Cumalinsäure nicht zugänglich ist, an dessen Stelle das Quecksilberoxydulsalz der Destillation, indem er je 20 g desselben aus kleinen tubulierten Retorten im Wasserstoffstrome verarbeitete. Die Ausbeute betrug bis 30 % der Theorie an Cumalin nebst Cumalinsäure und Quecksilber.

Destillation im luftverdünnten Raume.

Einen grofsen Fortschritt in der Kunst des Destillierens bezeichnet die Ausführung dieser Operation im luftleeren Raum, ein heute ohne grofse Mühe durchführbares Unternehmen; denn viele Körper, die beim Druck der Atmosphäre nicht mehr unzersetzt flüchtig sind, lassen sich im luftverdünnten Raume bekanntlich unzersetzt destillieren.

Merkwürdig ist es, dafs gewöhnliche, nicht zu grofse[4] und gar zu dünnwandige Siedekolben und Retorten, wenn sie zu Destillationen im luftverdünnten Raume dienen, und die Luft aus ihnen bis auf wenige Millimeter Druck ausgepumpt ist, durch den äufseren Luftdruck trotz ihrer geringen Stärke im Glase so gut wie niemals zerdrückt werden.

Man kann sich also der gewöhnlichen Glasapparate bedienen, destilliere aber niemals über freier Flamme,

---

[1] *B.* 22. 1391. — [2] *M. Ch.* 12. 339. — [3] *Ann.* 264. 305.

[4] Man wähle die Retorten und Kolben nicht geräumiger als von ca. einem halben Liter Inhalt, weil bei gröfseren das Springen schliefslich fast zur Regel wird (*B.* 24. 937.).

dern stets aus Bädern. Da man eine gewisse Vorsicht ht außer acht lassen soll, wird es immerhin gut sein, zwischen sich und dem Apparate einen Glasschirm aufzustellen, oder ihn mit Asbesttuch zu bedecken.

Fig. 14. *a* Öffnung zum Lufteinlaß nach beendeter Destillation.

Was die Operation zu einer sehr schwierigen macht, ist, daß während der Destillation die Flüssigkeiten im Siedekolben derartig stoßen, daß sie mit Leichtigkeit bis ins Kühlrohr geschleudert werden. Anschütz[1] macht deshalb mit Recht in seiner Schrift darauf aufmerksam, daß erst die Erfindung Dittmars aus dem Jahre 1869, welche den Übelstand beseitigt, diese Art der Deillation zu einer allgemein brauchbaren gemacht hat.

Dittmars Verfahren besteht einfach darin, daß ährend des Destillierens ein schwacher, aber kontinuier-

[1] *Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium.* Bonn 1887.

licher Strom trockenen Gases durch die siedende Flüssigkeit gesogen wird.

Es werden jetzt Kolben[1] gefertigt, in welchen ein geeigneter Kapillarfaden gleich eingeschmolzen ist. In Ermangelung dieser wird man durch den doppelt durchbohrten Stopfen des Rundkolbens mit seitlichem Ansatzrohr erstens das Thermometer führen, und zweitens eine Röhre, deren kapillare Spitze bis möglichst an den Boden des Kolbens reicht. Am andern Ende dieser Röhre befindet sich ein Kautschukschlauch, der einen Quetschhahn trägt, welcher so eingestellt wird, daſs während der Destillation fortwährend ganz feine Bläschen durch die Flüssigkeit aufsteigen. Ist Luft ungeeignet, so läſst man Wasserstoffgas oder Kohlensäure eintreten. Man verwendete bisher des Dichthaltens halber, wenn möglich, keine Kork-, sondern nur Kautschukstopfen bei der Zusammenstellung des Apparates, doch teilt jetzt Brühl[2] mit, daſs zum Dichten von solchen Korkverschlüssen dicke Kollodiumlösung die besten Dienste thut. Die Korke werden durch diese wie glasiert und absolut luftdicht. (Siehe Seite 7.)

Es empfiehlt sich nach Hell und Jordanoff[3] bei Benutzung von Kautschukstopfen das zu einer Kapillare ausgezogene Rohr, durch eine besondere Klammer festzuhalten, indem es öfters vorkommt, daſs diese Glasröhre während der Destillation infolge des Erweichens des Kautschuks in die Retorte hineingepreſst wird, wodurch ihre Kapillare abgebrochen und die im schönsten Gange befindliche Destillation auf das störendste unterbrochen wird.

Betreffs der Thermometer gilt das bei der gewöhnlichen Destillation bereits Gesagte.

Im allgemeinen ist es unnötig Kühler anzuwenden, man verbindet die Retorte direkt mit der Vorlage, welche man in Eiswasser legt; höchstens schaltet man ein Glasrohr als Luftkühler ein.

Die zumeist benutzten Wasserluftpumpen können bei unvorsichtiger Handhabung oder durch sonst einen

[1] *B* 24. 597. — [2] *B.* 24. 3375. — [3] *B.* 24. 937.

Zufall Veranlassung dazu geben, dafs Wasser bis in den Apparat zurücktritt. Jedenfalls ist es gut, eine Vorrichtung einzuschalten, wie sie im Königsberger Laboratorium im Gebrauch ist, die dies Vorkommnis völlig und selbstthätig ausschliefst, und die im Gegensatz zu Ventilen niemals versagen kann. Sie besteht aus folgendem: Von der Luftpumpe geht ein Rohr durch einen Stopfen bis in den Hals einer Flasche, welche Quecksilber enthält, und durch die zweite Durchbohrung des Stopfens geht ein Rohr bis unter das Quecksilber. Die Länge dieses zweiten Rohres betrage mindestens einen Meter. Mit ihm wird der zu evakuierende Apparat verbunden. Hört die Wirksamkeit der Pumpe selbst ganz plötzlich auf, so wird das Quecksilber etwa 760 mm in dem zweiten Rohr in die Höhe steigen. Da dieses aber einen Meter lang ist, kommt nichts davon in den evakuierten Destillationsapparat, dessen Inhalt somit niemals durch eine Unregelmäfsigkeit der Luftpumpe gefährdet ist.

Den Druck im Apparat liest man an einem abgekürzten Quecksilberbarometer ab. Das Quecksilber desselben wird, wenn es bei unvorsichtiger Handhabung des Apparates, also beim plötzlichen Aufheben des Vacuums an die obere Glaskuppe schlägt, diese sehr häufig absprengen und umhergeschleudert werden. Eine kleine Vorrichtung hat es ermöglicht, dafs dieses früher bei Benutzung des Apparates durch Ungeübte sehr häufige Vorkommen seit Jahren nicht mehr eingetreten ist. Man läfst nämlich das Glasrohr ein wenig unterhalb der Kuppe sich sehr stark verengen, so dafs das Quecksilber nun nicht mehr mit voller Kraft gegen diese schlägt, sondern sich vorher durch die Verengung hindurchzwängen mufs. Eben solche Einschnürung bringt man auch am Rohr dicht über dem Quecksilberspiegel in der Flasche an, damit nach Abstellung der Pumpe es nicht zu plötzlich in ihm emporschnelle.

Meistens ist es Gebrauch, bei so niedrigem Druck, als die Luftpumpe herzustellen gestattet, zu arbeiten, doch sind die Ansichten über die zweckmäfsigste Erniedrigung, deren man sich bedienen soll, noch geteilt.

KRAFFT[1] empfiehlt speziell unter einem Druck von 100 mm Quecksilber zu arbeiten, in dessen Höhe geringfügige Schwankungen desselben weit weniger auf den Stand des Thermometers influieren, als bei sehr kleinen Pressionen, und unter welchem, wie er bemerkt, aufserdem das im letzteren Falle bereits ganz besondere Vorsicht zu seiner Vermeidung erfordernde Stofsen siedender Flüssigkeiten kaum jemals auftritt, der aber zur vollständigen Schonung vieler Körper bereits tief genug liegt. Um die Pressionen stets bis auf mindestens 0,1—0,5 mm genau im Apparat wiederherstellen zu können, schaltet er an passender Stelle zwischen Apparat und Luftpumpe eine starkwandige Flasche (Fig. 15) ein, welche bei genügender Gröfse zugleich den Gang etwa ausnahmsweise unregelmäfsig arbeitender Luftpumpen nahezu vollkommen reguliert, die also sozusagen als Vacuumreservoir fungiert. Kommuniziert nun dieser Raum mit der Atmosphäre (resp. einem Wasserstoffgas- oder Kohlensäuregasometer) vermittelst eines mit zwei Hähnen versehenen Apparates, deren äufserer in eine feine Spitze endigt, so vermag man mit geringer Übung jeden beliebigen Stand des Manometers zu fixieren, zumal wenn man den Wasserzuflufs der Pumpe schon ungefähr auf den betreffenden Druck eingestellt hat, und dieser Stand bleibt stundenlang unverändert.

Nach KAHLBAUM[2] jedoch gelangt man zur vollen Ausnutzung der Vorteile der Destillation im luftverdünnten Raume erst dann, wenn der Druck auf oder unter 25 mm gesunken ist.

Diese Art der Destillation war anfangs auch noch dadurch sehr unbequem, dafs bei Fraktionierungen, und um solche handelt es sich doch meistens, der Apparat für jeden Wechsel der Vorlage ganz auseinandergenommen werden mufste. Von den vorgeschlagenen Hülfsapparaten, die dies unnötig machen sollen, ist der von LOTHAR MEYER[3] jedenfalls derjenige, der seine Aufgabe am besten

[1] *B.* 15. 1692.
[2] *Siedetemperatur und Druck.* Leipzig 1885. S. 72.
[3] *B.* 20. 1834.

erfüllt, zumal das Destillat nicht wie bei anderen nötig hat, durch Hähne zu passieren.

Das Gefäfs *A* (Fig. 15) steht durch einen schrägen, etwa 16 mm weiten Ansatz mit dem unteren Ende des Kühlers *B* in Verbindung. In das obere, ebenfalls etwa 16 mm weite Ende von *A* ist mittelst eines guten, sehr weichen Korkes die Glasröhre *C* eingesetzt, deren unteres, schräg abgeschnittenes Ende in das untere verengte Ende von *A* bei *a* gut eingeschliffen ist. Unterhalb dieses Schliffes ist *A* wieder etwas erweitert, um dann konisch nach unten auszulaufen, wo es ebenfalls schief abgeschnitten ist. An dieses konische Ende lassen sich Vorlagekolben *D* von beliebiger Halsweite ansetzen. Das Rohr *C* ist oben rechtwinkelig umgebogen, trägt im wagerechten Teile den Schwanzhahn *c* und läuft dann in einen Schlauchansatz aus. Ein ganz ähnlicher Hahn *b* ist seitwärts an *A* angesetzt. Statt dessen genügt auch ein einfacher Hahn oder gar nur ein Schlauchansatz, doch ist der Schwanzhahn nützlich für den Fall, dafs ein Übersteigen der Flüssigkeit drohen sollte, dem man durch vorsichtiges Einlassen von Luft begegnen kann. Nachdem alles zusammengesetzt, werden die beiden Hähne *b* und c mittelst enger, dickwandiger Gummischläuche (1 bis 2 mm lichte Weite, 3 bis 4 mm Wandstärke) mit dem Dreiwegrohr *E* und dieses wieder mit Manometer, Luftpumpe etc. verbunden. Nachdem die Hähne *c*, *b* so gestellt sind, dafs sie *A* und *D* mit der Pumpe verbinden, destilliert man, sobald genügend evakuiert ist. Soll eine Fraktion des Destillates abgesondert werden, so drückt man das Rohr *C* mit leiser Drehung abwärts, wodurch die Vorlage *D* von *A* abgesperrt wird. Das nachfolgende Destillat sammelt sich jetzt in *A* über dem Schliff. Um *D* wegnehmen zu können, dreht man den Hahn *c* so, dafs Luft durch den Schwanz und durch *C* nach *D* einströmt. Nachdem darauf *D* entleert und gewechselt worden, wird der Hahn langsam um 90° gedreht, so dafs er wieder *D* mit der Pumpe verbindet. Ist *D* ausgepumpt, so wird das inzwischen in *A* angesammelte Destillat durch Empordrehen von *C* in die

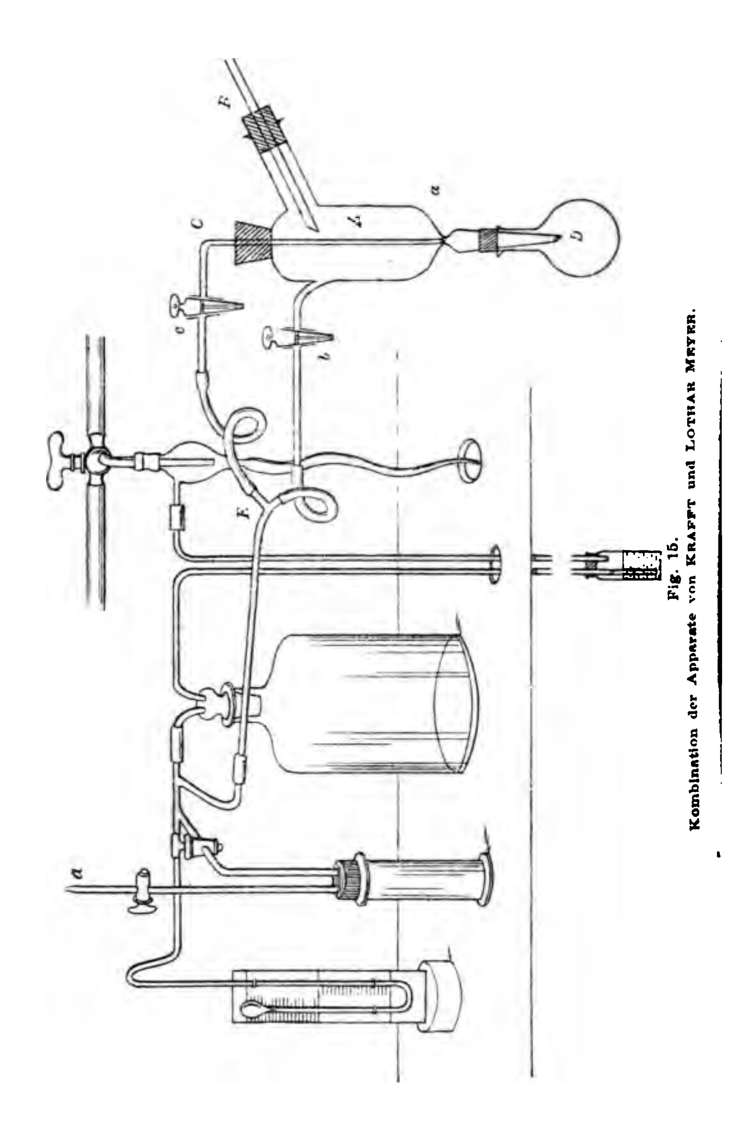


Fig. 15.
Kombination der Apparate von KRAFFT und LOTHAR MEYER.

Vorlage hinabgelassen, und das ganze Spiel beginnt von neuem.

Eine weitere Unbequemlichkeit bietet die Destillation im luftverdünnten Raum, wenn das Destillat sehr rasch erstarrt. Dabei verstopft der Apparat sich leicht, da man ihn an der Stelle, wo sich Kautschukverbindungen befinden, und eine solche läſst sich ja nicht umgehen, nicht von auſsen anwärmen kann. Für den Fall empfiehlt ANSCHÜTZ an das seitliche Rohr des Destillationskolbens sogleich eine passend geformte Erweiterung aus Glas anzublasen, hinter welcher erst die Verbindung mit der Luftpumpe durch Stopfen erfolgt. Diese dient dann als Vorlage, und einer etwaigen Verstopfung im engeren Teil kann durch Anwärmen von auſsen abgeholfen werden.

Ist die von der Wasserluftpumpe in den Apparat tretende Feuchtigkeit störend, so schaltet man zwischen beiden ein mit Phosphorsäureanhydrid gefülltes Rohr ein.

Durchleiten von Dämpfen durch glühende Röhren.

Mit der Destillation verbindet sich öfters ein Durchleiten der Dämpfe und Gase durch glühende Röhren, bevor sie in den Kühler treten.

Handelt es sich darum, die Dämpfe einmal eine glühende Röhre passieren zu lassen, so erhitzt man ein eisernes Rohr, oder wenn es sein muſs, auch ein Glasrohr im Verbrennungsofen und läſst durch dieses die Dämpfe hindurchgehen. Neuerdings haben KRÄMER und SPILKER[1] ein zweischenkliges Rohr von hier abgebildeter Form (Fig. 16) empfohlen, dessen unterer Schenkel in einem Verbrennungsofen erhitzt wird, während der obere wohl als Vorwärmer dient. Bei dunkler Rotglut z. B. läſst es Cumarondampf unzersetzt durch, spaltet dagegen aus gleichzeitig durch-

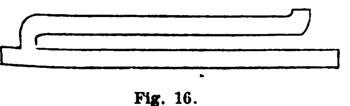


Fig. 16.

[1] *B.* 23. 84.

geleitetem Cumaron- und Naphtalindampf Wasser ab und liefert Chrysen

$$C_6H_4 - C_2H_4 \text{ (verbunden durch } O) + C_{10}H_8 = C_6H_4 - C_2H_4 \text{ (verbunden durch } C_{10}H_6) + H_2O.$$

In vielen Fällen ist es nach LÜDDENS[1] vorteilhaft, mit den Dämpfen zugleich Kohlensäure durch das glühende Rohr zu leiten, um ein zu langes Verweilen der Dämpfe in ihm zu vermeiden. Als er in dieser Art mit Benzoldampf verfuhr, erhielt er Diphenyl, ohne dafs sich viel Kohle abschied. Handelt es sich aber darum, die Dämpfe wiederholt durch glühende Röhren gehen zu lassen, weil ein einmaliges Passieren nicht genügt, so bedient man sich etwa einer Vorrichtung von der Art, wie sie LA COSTE und SORGER[2] empfohlen haben. Ihr, dem früher von MICHAELIS[3] für Gewinnung von Phosphenylderivaten konstruierten, ähnlicher Apparat ermöglicht es z. B. Benzoldämpfe wochenlang ohne Unterbrechung einer lebhaften Glühhitze auszusetzen. Das Benzol wird in einem geräumigen Siedekolben *A* (Fig. 17) erhitzt. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen eine Durchbohrung ein schräg abgeschnittenes Bleirohr eingesetzt wird, welches über der Flüssigkeit im Halse des Kolbens endigt. Das obere Ende dieses Rohres wird **T**-förmig in ein kurzes, ziemlich weites, beiderseits offenes Bleirohr eingelötet, welches, während der Apparat in Gang ist, am einen Ende durch einen mit Gummiring versehenen Glasstopfen verschlossen wird. In das andere Ende ist ein etwa 1½ m langes 2 cm weites Eisenrohr eingelötet, welches in einem schräg nach aufwärts gestellten Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt werden kann. Dieses Rohr ist in der Nähe der Stelle, wo es den Ofen verläfst, schwach nach unten gebogen und in das Ansatzrohr einer bleiernen Vorlage eingelötet. Um das Abschmelzen des Bleistutzens zu verhindern, wird der zwischen Ofen und Vorlage liegende Teil der Röhre durch Überrieselung mit Wasser gut ge-

[1] *B.* 8. 870. — [2] *Ann.* 230. 5. — [3] *Ann.* 181, 283.

kühlt. Die Vorlage besteht aus einem kurzen, beiderseits verschlossenen, etwa 30 cm langen Bleicylinder von 6 cm Durchmesser, welcher aufser dem genannten, über der Mitte angebrachten Bleistutzen noch einen gleich weiten Ansatz auf der gegenüberliegenden Seite besitzt, in den ein schräg aufwärts gerichteter Kühler eingesetzt wird, welchen die entweichenden Gase passieren müssen. Ein drittes engeres, ungefähr 70 cm langes Bleirohr ist in den Boden der Vorlage eingelötet. An dieses letztere ist mittelst einer Kuppelung ein gleich weites Bleirohr angeschraubt, das dicht über dem Boden des Siedekolbens

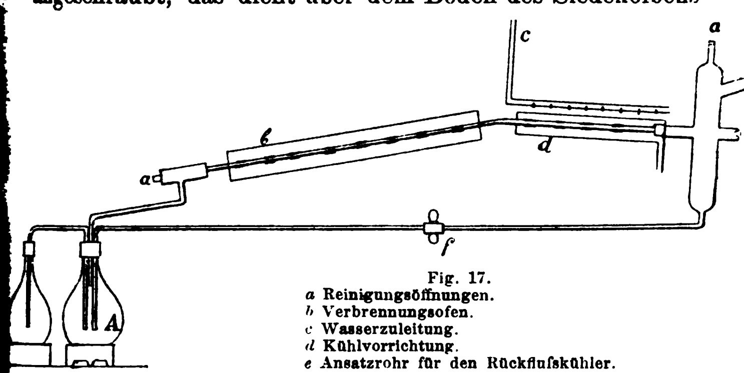


Fig. 17.
a Reinigungsöffnungen.
b Verbrennungsofen.
c Wasserzuleitung.
d Kühlvorrichtung.
e Ansatzrohr für den Rückflufskühler.

endigt und die kondensierten Dämpfe nach diesem zurückführt. Der Siedekolben steht aufserdem noch mit einem zweiten leeren Sicherheitskolben durch ein doppelt rechtwinkelig gebogenes Glasrohr in Verbindung, welches in beiden Gefäfsen bis auf den Boden reicht. Vom oberen Ende des Kühlers führt ein langes, abwärts gerichtetes Glasrohr zu einem zweiten Sicherheitskolben, der aufserdem noch mit einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten Waschflasche verbunden ist, durch welche die Gase austreten müssen.

Destillation unter Überdruck.

Eigentliche Apparate für Destillationen unter Überdruck sind für Laboratoriumszwecke bisher nicht konstruiert worden.

Mit dem von KREY[1] für die Technik hergestellten hat ENGLER Versuche im großen angestellt und ist, von Fettsubstanzen ausgehend, zu Petroleumkohlenwasserstoffen gelangt.

Zu einigen Parallelversuchen im Laboratorium[2] bediente er sich im stumpfen Winkel gebogener Glasröhren, deren jede, mit ca. 30 g Substanz beschickt, zugeschmolzen und derart in einen Digestor eingesetzt wurde, daſs der leere, nach abwärts geneigte Schenkel herausragte. Nach vierstündigem Erhitzen auf ca. 350° wurden die Röhren herausgenommen, die Gase herausgelassen und diese Operation so oft wiederholt, bis die Reaktion durch Bildung eines genügend leichtflüssigen Produktes beendet schien. Die Reaktion war dabei ganz ähnlich der im KREYschen Apparate verlaufen.

Siedepunktsbestimmung kleiner Mengen Flüssigkeit.

SIWOLOBOFF[3] empfiehlt für den Zweck folgendes Verfahren, welches den Siedepunkt selbst eines Tropfens einer reinen Verbindung zu bestimmen gestattet.

Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in eine Glasröhre, deren Ende vorher ausgezogen und zugeschmolzen wurde. Darauf führt man in dieselbe ein Kapillarröhrchen ein, welches bei *A* zugeschmolzen ist, wodurch man in die Flüssigkeit ein kleines Bläschen Luft bringt.

Die so zubereitete Glasröhre, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, befestigt man an ein Thermometer und verfährt dann so, wie zur Bestimmung des Schmelzpunktes (siehe dort).

Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird, entwickeln sich aus dem Kapillarröhrchen einzelne Luftbläschen, wie dies gewöhnlich beim Anfang des Siedens

A

Fig. 18.

[1] *D. R.-P.* 37728. — [2] *B.* 21. 1818. — [3] *B.* 19. 795.

einer Flüssigkeit der Fall ist, die sich dann sehr rasch vermehren und zuletzt einen Faden kleiner Dampfbläschen bilden. Dies ist der Moment, in welchem das Thermometer genau den Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit anzeigt. Die Bestimmung mufs einige Male wiederholt und das Mittel genommen werden. Die Kapillare hindert den Siedeverzug der Flüssigkeit und ist für jeden Versuch zu erneuern.

Auch von anderen sind Apparate für diesen Zweck angegeben worden, so von MAIN,[1] von HASSELET,[2] von SCHLEIERMACHER.[3]

Einschlufsröhren.

Will man Körper bei einer höheren Temperatur auf einander wirken lassen, als die Flüchtigkeit des einen von ihnen zuläfst, so mufs man sie mit seltenen Ausnahmen (siehe Seite 23) in geschlossenen Apparaten erhitzen. Metallene Apparate für den Zweck, Autoklaven oder in kleinerem Zustande Druckflaschen genannt, brauchen hier nicht beschrieben zu werden. Ihre Anwendung ergiebt sich aus ihrer Konstruktion.

KEHRMANN und MESSINGER[4] erhitzten z. B. 5 g Oxynaphtochinonimid mit der äquimolekularen Menge Amidodiphenylamin, 5 ccm Eisessig und 300 ccm Alkohol in Druckflaschen 48 Stunden in siedendem Wasser, und erreichten so die Synthese des Rosindulins.

HN O OH + H_2N HN C_6H_5 = HN N N C_6H_5 + $2H_2O$

Doch wird in den Laboratorien in den weitaus meisten Fällen nicht in metallenen Apparaten, sondern einfach in Glasröhren gearbeitet.

[1] *Ch. N.* 35. 59. — [2] *Z. A.* 18. 251. — [3] *B.* 24. 944. — [4] *B.* 24. 587.

Solche sogenannte Einschlufsröhren halten, wenn sie richtig behandelt werden, einen bedeutenden Druck aus, ohne zu springen. Kaliglas ist dem Natronglas vorzuziehen, aber nicht unbedingt nötig. Auch ersteres ist eben namentlich gegen die Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur durchaus nicht unempfindlich. So teilt HOPPE-SEYLER[1] z. B. mit, dafs, nachdem er ein 30 cm langes Einschlufsrohr aus bestem Kaliglas 6 Stunden mit Wasser auf 180 bis 200° erhitzt hatte, die innere Oberfläche der Röhre durch einen weifslichen Überzug getrübt erschien, und dafs das Wasser geringe, aber ganz wohl bestimmbare Mengen von Alkalien aufgenommen hatte.

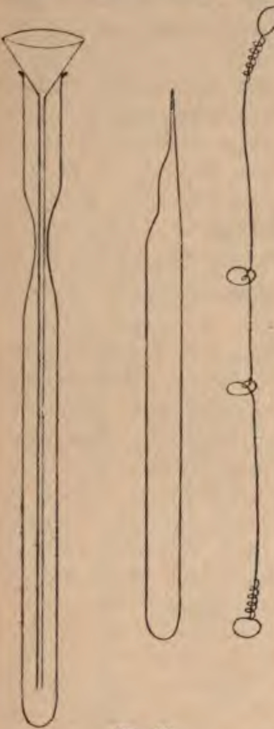


Fig. 19.

Handelt es sich um feste Körper, so füllt man diese in das bereits auf einer Seite geschlossene Rohr und schmilzt es zu. Bei Flüssigkeiten zieht man die nach der Beschickung zuzuschmelzende Seite etwas aus und füllt das Rohr, indem man dieselben durch einen Trichter mit langem dünnen Halse einlaufen läfst. Es hängt ganz von dem beim Erhitzen zu erwartenden Druck ab, wie weit die Röhren gefüllt werden.

Beim Herausziehen des Trichters vermeidet man sorgfältig die Wand des Rohres an der zuzuschmelzenden Stelle zu verunreinigen, weil sonst das Zuschmelzen oft ganz unmöglich wird. Dieses führt man so aus, dafs man die verengte Stelle zu einer kapillaren Spitze aus-

[1] *Z.* 13. 73. Siehe auch *B.* 25. 2494.

zieht, ohne dafs das Glas an der Stelle gar zu dünnwandig wird.

Das Öffnen der Rohre, nachdem sich die Reaktion in ihnen vollzogen, ist eine Operation, welche stets mit Vorsicht zu geschehen hat. Stets hat man bei demselben völliges Erkalten abzuwarten. Können sich im Rohre leichtflüchtige Körper wie Chlormethyl gebildet haben, so ist es gut, es vor dem Öffnen mit Eis zu kühlen. Sind die in demselben etwa entwickelten Gase nicht weiter zu berücksichtigen, so öffnet man es so, dafs man es mit Ausnahme der Spitze in ein Tuch schlägt, in einen Retortenhalter zwängt und hierauf eine Flamme unter die Spitze stellt. Sobald das Glas erweicht, öffnen die Gase das Rohr und strömen, wenn der Druck nicht übermäfsig war, aus, ohne etwas vom Inhalt des Rohres mitzureifsen.

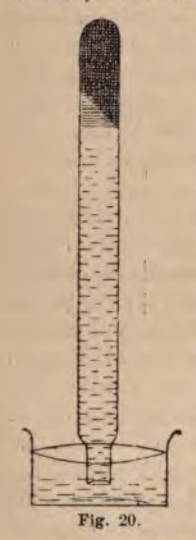
Übermäfsigen Gasdruck vermeidet man so, dafs man nicht auf einmal alle gaserzeugende Substanz in das Rohr giebt. Veranlafst Brom z. B. eine Entwickelung von Bromwasserstoffgas, so giebt man etwa nur $^1/_3$ der im ganzen nötigen Menge hinein, öffnet nach vollendeter Reaktion das Rohr, giebt nun das zweite Drittel zu, schmelzt wieder zu u. s. f. Wird die starke Gasentwickelung durch Erhitzen auf sehr hohe Temperatur veranlafst, so erhitzt man zuerst beispielshalber nur auf 200°, läfst nach dem Erkalten den Druck heraus und fährt nun erst mit dem Erhitzen des wieder geschlossenen Rohres fort. Hat man Druck im Einschufsrohr zu erzeugen, ohne mit der Temperatur besonders hoch gehen zu können, so giebt man in dasselbe mit den zur Reaktion zu bringenden Körpern zugleich eine indifferente niedrig siedende Flüssigkeit wie Äther, Aceton, Chloroform.

Nach Städel[1] geschieht speziell bei viel Bromwasserstoff enthaltenden Röhren das Öffnen im Vorzug vor allen anderen Methoden so, dafs man die Spitze der-

[1] *Ann.* 195. 190.

selben unter Wasser anfeilt. Nach dem Anfeilen leeren sich die Röhren durch eine äufserst kleine Öf ohne jeglichen Verlust, wobei ihm, trotz häufiger W holung, nie ein Unfall begegnete. Erst nach dem strömen der Gase bricht man die Spitze teilweis um den Inhalt des Rohres entleeren zu können.

Ist derselbe fest, aber in irgend einem Lösungsı nicht gar zu schwer löslich, so bekommt man ih besten, nämlich ohne jeden Schaden für das Roh heraus, dafs man dieses mit dem Lösungsmittel a und es in einem weiten Becherglas der Spitze unter dem Lösungsmittel gekehrt hinstellt. Durch die Einwir des Lösungsmittels auf den Körper l sich eine Lauge, welche durch Schwere hinuntersinkt, während ii wieder weniger gesättigtes Lösungsı an ihn herantritt und ihn in ku selbstthätig gänzlich löst.


Fig. 20.

Das Öffnen von Röhren in wa Zustande habe ich nur einmal erv gefunden. EINHORN[1] berichtet, nachdem er 10 g Nitrozimmtsäure 100 g Eisessig, der bei 0° mit E wasserstoffgas gesättigt war, unter häu Umschütteln im Wasserbade bis zu getretenen Lösung erwärmt hatte, e warme Rohr sofort öffnete, dami überschüssige Bromwasserstoffsäure nachteilig auf das entstandene Additionsprodukt einw könnte.

Entweichen beim Öffnen eines zugeschmolzenen R Gase, die man untersuchen will, so fängt man s einem Gasometer von passender Gröfse auf und leite dann durch Absorptionsapparate, die mit ammoniakali Silberlösung, verdünnter Salzsäure, Ferrosulfatlö

[1] *B.* 16. 2208.

Brom unter Wasser, Kalilauge oder Barytwasser beschickt sind. In der ammoniakalischen Silberlösung erzeugen Acetylen, Allylen etc. Niederschläge, die nach dem Trocknen, welches im Vacuum erfolgen mufs, sehr explosiv sind. Zu ihrer Analyse zersetzt man abgewogene Mengen im Porzellantiegel mit Salzsäure. Salzsäure bindet Ammoniak und flüchtige Basen. Das Brom löst man mittelst verdünnter kalter Kalilauge. Hinterbleibt ein Öl, so ist dieses ein Additionsprodukt von Brom und ungesättigten Verbindungen. Barytwasser, an dessen Stelle auch mit Ammoniak versetzte Chlorbariumlösung treten kann, ergiebt Kohlensäure. Ferrosulfatlösung absorbiert Stickoxyd. Das unabsorbiert Austretende kann sicher nur durch quantitative Analyse bestimmt werden, läfst sich aber im allgemeinen aus der Zersetzungsgleichung entnehmen und durch qualitative Reaktionen feststellen.

Carius[1] empfiehlt für Röhren mit starkem Druck, wenn die Gase aufgefangen werden sollen, folgendes:

In ein Mefsrohr, welches mit Wasser gefüllt ist, wird ein Gummischlauch bis über die Mitte hinauf eingeführt. Das untere Ende des Schlauches wird fest auf ein gebogenes kurzes und weites Glasrohr aufgesetzt, dessen zweiter nach oben gerichteter Schenkel einen kurzen Gummischlauch trägt, in welchen die Spitze des Versuchsrohres unter der Sperrflüssigkeit fest eingeschoben wird, so dafs das kapillare Ende des Rohres bis in die gebogene Glasröhre hineinreicht. Aus der nun vorsichtig abgebrochenen Spitze des Rohres strömt dann sehr heftig ein Teil der Gase aus, während zugleich fast alle Flüssigkeit mit ausgetrieben wird.

Salkowski[2] hat genaue Angaben gemacht, in welcher Weise Ammoniak, welches für analytische Zwecke (z. B. Harnstoffbestimmung nach Bunsen) quantitativ aus Einschlufsröhren herausgebracht werden mufs, aufgefangen werden kann.

Will man im zugeschmolzenen Rohr Chlor oder Ammoniak entwickeln, so verfährt man für die Chlor-

[1] *Ann.* 169. 319. — [2] *Z.* 4. 464.

entwickelung so: Man übergiefst die Substanz nach dem Einfüllen mit Salzsäure und bringt darüber einen Bausch aus Glaswolle. Auf diesen kommt trockenes Kaliumchlorat, Kaliumbichromat oder Braunstein.[1] Nach dem Zuschmelzen des Rohres und Einlegen desselben in den Explosionsofen beginnt alsdann die Chlorentwickelung.

Zur Ammoniakentwickelung dient das Chlorzinkammoniak oder Bromzinkammoniak, die mit Chlor- oder Bromammonium gemischt werden. Auch kann man sich des Chlorcalciumammoniaks bedienen. So liefert ein Gemisch von 1 Teil α m-Xylenol, 3 Teilen Bromzinkammoniak und 1 Teil Bromammonium, durch 40 Stunden auf 340° erhitzt, Xylidin[2] in einer Ausbeute von etwa 25%, und SEYEWITZ[3] konnte durch dreistündiges Erhitzen von Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ mit 4 Tln. Chlorcalciumammoniak im Einschlufsrohr auf 300° 60% derselben in Metaphenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ überführen.

Man erhält Chlorzinkammoniak[4] nach MERZ und MÜLLER, indem man durch in einer Retorte geschmolzenes Chlorzink ganz trockenes Ammoniakgas leitet, welches unter Temperaturerhöhung rasch absorbiert wird. Nach eingetretener Sättigung läfst man im Gasstrom erkalten. So dargestellt, bildet es eine durchsichtige, feste an der Luft nicht zerfliefsliche Masse von der Zusammensetzung $ZnCl_2(NH_3)_2$. Ein Zusatz von Salmiak ist vorteilhaft, weil er der Bildung von Zinkoxychlorid bei etwaiger teilweiser Zersetzung des normalen Chlorids entgegenwirken mufs. Bromzinkammoniak wird in derselben Art dargestellt, nur ist es hygroskopisch. Seine Zusammensetzung ist ganz entsprechend $ZnBr_2(NH_3)_2$.

Will man den Druck in Einschlufsröhren bestimmen, so kann man sich des von REYCHLER[5] angegebenen Verfahrens bedienen. Ein dünnes Glasröhrchen von etwa 40 cm Länge wird an einem Ende auf einer Länge von 4 bis 5 cm auf der inneren Wand versilbert, sodann in der Mitte umgebogen und bis zu einer gewissen Höhe mit

---

[1] *Ann.* 255. 370. — [2] *B.* 20. 1039. — [3] *Cr.* 109. 816.
[4] *B.* 19. 2902. — [5] *B.* 20. 2461.

Quecksilber gefüllt. Nach dem Zuschmelzen des Röhrchens am versilberten Ende wird das Quecksilber in dem offenen Schenkel mit einer schützenden Schicht eines Kohlenwasserstoffs bedeckt. Nachdem man die Länge L der Luftsäule AB gemessen, die Temperatur t und den Luftdruck P abgelesen hat, wird der Apparat in die schon mit den zu verarbeitenden Substanzen beschickte Röhre geschoben, worauf deren Zuschmelzen erfolgt. Durch den im Rohr entwickelten Druck steigt in dem geschlossenen Schenkel des Druckmessers das Quecksilber und löst das Silber von der Wand bis zu einer Höhe C. Nach der Operation wird der Druckmesser herausgenommen und das Stück $AC = L'$ gemessen, welches dem Maximaldruck entspricht. Bei der Temperatur t' des Heizbades steigerte sich der Druck in der Röhre bis zu P'- Millimeter Quecksilber. Die Dampfspannung des Quecksilbers wird h'-Millimeter.

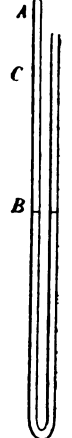


Fig. 21.

Man berechnet den Druck nach der Formel

$$P' = \frac{L.P.(1+\alpha t')}{L'(1+\alpha t)} + h' \text{ mm Quecksilber.}$$

Diese Methode der Druckbestimmung gilt allerdings nur angenähert, da die Länge L' nicht immer sehr deutlich zu erkennen ist. Die Versilberung ist sehr sorgfältig herzustellen, und der Apparat soll wenigstens in schräger, besser noch in vertikaler Stellung aufgestellt werden.

Des Vergleiches halber in Autoklaven angestellte Versuche ergaben die Bestätigung des so bestimmten Druckes durch das Manometer des Apparates.

Sehr zu empfehlen ist die DRECHSELsche Methode zur Anstellung von Versuchen im Einschlufsrohr im kleinen.[1]

Versuche im zugeschmolzenen Rohr von den gebräuchlichen Dimensionen erfordern viel Material, welches häufig genug durch Explosionen verloren geht. Man kann aber Vorversuche mit wenigen Milligrammen anstellen, indem

[1] *J. pr. Ch.* 135. 422.

man als Einschmelzrohr eine gewöhnliche Glasröhre v
etwa 3—4 mm lichter Weite und 1 mm Wandstä
benutzt. Die Röhre wird an einem Ende zugeschmolz
nach dem Erkalten beschickt und nunmehr zu einer s
langen dünnwandigen Kapillare ausgezogen. Die eige
liche Rohrlänge soll nach dem Ausziehen nicht mehr
5—6 cm betragen; der Kapillare giebt man dagegen e
Länge von 10—15 cm. Zum Erhitzen setzt man
fertige Rohr in ein weites und langes Probierröhrch
mittelst eines der Länge nach in der Mitte durchschnit
nen schlecht schliefsenden Korkstopfens fest ein, so d
das untere Ende etwa 1—1,5 cm vom Boden des Probi
röhrchens entfernt bleibt, in letzteres giebt man eine
nach der Temperatur zu wählende Flüssigkeit in solc
Menge, dafs das Versuchsröhrchen etwa zur Hälfte hine
ragt, und erhitzt dieselbe zum Kochen, wobei man
Flamme so reguliert, dafs das ganze Versuchsröhrch
nebst einem Stück der Kapillare von den Dämpfen u
spült werden, ohne dafs jedoch letztere den Kork berüh
könnten. Das Ganze stellt man zweckmäfsig unter ein
Abzug und läfst dessen Fenster herunter. Da die gläsern
Gasleitungsröhren erfahrungsmäfsig einen hohen Dru
aushalten, hat man Explosionen wenig zu fürchten; sollt
sie aber selbst z. B. während des Erhitzens im Schwe
dampf eintreten, so sind die Folgen ganz unbedeuten
Hat man sich durch solche Versuche im kleinen e
über den Verlauf der Reaktion orientiert, so ist es nat
lich hernach viel leichter, für Versuche in gröfser
Mafsstabe die erforderlichen Vorkehrungen zu treffen.

Das Erhitzen der Einschlufsröhren erfolgt in eiser
Röhren, die im Explosionsofen erhitzt werden. Da
man sie nach beendeter Reaktion leicht und ohne Gef
des nachträglichen Zerspringens aus ihren Schutzröh
wieder herausziehen kann, legt man um jedes von ih
einen dünnen Messingdraht in der in Figur 18
gegebenen Art.

An den Explosionsofen sind nach Babo[1] folge
Anforderungen zu stellen:

[1] *B.* 13. 1219.

1. Er mufs ermöglichen mehrere Röhren in den üblichen Dimensionen auf Temperaturen zu erhitzen, welche sich dem Siedepunkte des Quecksilbers nähern, und es müssen hierbei die einzelnen Röhren möglichst gleichmäfsig erhitzt werden.

2. Die angewendeten Temperaturen müssen gemessen werden können, und soll der Apparat so eingerichtet sein, dafs ein gewisses Maximum nicht überschritten wird.

3. Findet Explosion einer Röhre statt, so dürfen die anderen möglichst wenig in Mitleidenschaft gezogen werden; ebensowenig darf hierbei eine Gefahr für den Experimentator entstehen.

4. Soll der Gasverbrauch ein möglichst geringer sein, und die Temperatur durch die überall vorkommenden Schwankungen im Gasdruck keine wesentliche Änderung erleiden. Es ist zu empfehlen, Gasdruckregulatoren einzuschalten.

Diese werden, um das beiläufig zu erwähnen, auch für Luftbäder und ähnliche Zwecke gute Dienste leisten. Meyer[1] empfiehlt ganz besonders die so sehr handlichen, aus Metall bestehenden Giroudschen Rheometer, Beckmann[2] den Elsterschen Membran-Regulator.

Explosionsöfen müssen unter Abzügen aufgestellt werden, damit die bei einer Explosion auftretenden Dämpfe keine Unzuträglichkeiten veranlassen.

Da sich Explosionen von Einschlufsröhren nicht vermeiden lassen, begnügt man sich für gewöhnlich damit, dafür zu sorgen, dafs sie gefahrlos verlaufen, doch hat man sich auch bemüht, sie an und für sich unmöglich zu machen.

Schon Hittorf[3] bettete das Einschlufsrohr, in das er Phosphor mit Blei zusammen gegeben hatte — aus welch letzterem der erste nach dem Erkalten in Krystallen erhalten wurde —, in gebrannter Magnesia in eine eiserne an beiden Enden durch Verschraubungen verschliefsbare Röhre, und erhitzte diese im direkten Feuer, und Bunsen empfahl für seine Methode der Stickstoffbestimmung, cirka

[1] *B.* 17. 478. — [2] *Z. P.* 4. 546. — [3] *Poggend. Ann.* 126. 193.

0,3 g Substanz mit 5 g Kupferoxyd in ein trockenes, mit Wasserstoff gefülltes Einschlufsrohr zu füllen, dieses in eine mit Gipsbrei gefüllte Form zu legen, und letztere nach dem Trocknen eine Stunde lang auf dunkle Rotglut zu erhitzen.

Wöhler[1] benutzte die sich ihm bietende Gelegenheit, Röhren auf 150° in einem mit etwa 5 Atmosphären Überdruck arbeitenden Dampfkessel zu erhitzen. Da seine Röhren mit wässerigen Lösungen beschickt waren, war keine Explosion möglich, weil hierbei die Gefäfse aus- und inwendig fast dem ganz gleichen Drucke ausgesetzt waren.

Jetzt verfährt man etwa folgender Art. Das gläserne Einschlufsrohr bringt man in ein weiteres, aufserordentlich starkes, gut verschraubbares Eisenrohr und füllt den Zwischenraum mit Wasser aus, das durch eine Druckpumpe, welche bis zu 200 Atmosphären zu gehen gestattet, zusammengeprefst werden kann. Die Erwärmung erfolgt durch Elektroden, die in dem Wasser sich befinden. Indem man nun den sich im Einschlufsrohr entwickelnden Druck ungefähr zu berechnen sucht und den Druck des Wassers auf die gleiche Höhe bringt, vermindert man die Möglichkeit der Explosion aufserordentlich. Da die Vorausberechnung des Druckes ziemlich problematisch erscheint, auch der kritische Druck seine Rolle spielt, schliefst die Vorrichtung trotzdem nicht jede Gefahr aus, und wirklich ist in einem holländischen Laboratorium ein ungefähr in der angegebenen Art hergerichteter Apparat durch eine übermäfsige Entwickelung von Bromwasserstoff zerstört worden.

Daher wird das Bestreben das Arbeiten mit Einschlufsröhren zu vermeiden, ganz abgesehen von seiner Unbequemlichkeit, stets vorherrschen, und es ist gewifs erfreulich, wenn es hinsichtlich mancher Gruppenreaktionen zum Ziele führt. So wurde angenommen, dafs die Abspaltung der Sulfogruppe jener aromatischen Verbindungen, die sich überhaupt dafür eignen, nur vermittelst Salzsäure

[1] *Ann.* 103. 117 (1857).

m Einschlufsrohr möglich sei; doch hat TURNER[1] jetzt . B. gezeigt, dafs, wenn man eine Lösung von Orthonitro-nilinsulfosäure mit dem dreifachen Gewicht einer Schwefel-äure von 67—68% noch eine halbe Stunde lang nach eingetretener Lösung kocht, hernach aus dieser infolge Abspaltung der Sulfogruppe Orthonitroanilin in befriedigender Ausbeute erhalten wird.

Entfärbung von Flüssigkeiten.

Schon im vorigen Jahrhundert hatte LOWITZ die entfärbende Kraft der Kohle erkannt.

Für Laboratoriumszwecke benutzt man am besten reine Blutkohle. SKRAUP[2] warnt besonders vor eisenhaltigen Präparaten.

Die Entfärbung wird durch Kochen der Flüssigkeit mit der Tierkohle, das manches Mal stundenlang fortgesetzt werden mufs, bewirkt.[3] Zu beachten ist, dafs die Kohle oft nicht unbeträchtliche Mengen von Substanz festhält. Nach LIEBERMANN[4] wird z. B. harnsaures Kalium stark von ihr zurückgehalten, ebenso Salze aromatischer Säuren, und zerlegt sie sogar alle fettsauren Salze derart, dafs freie Säuren im Filtrat nachweisbar sind; und nicht anders wirkt sie auf die Salze von Alkaloiden, z. B. auf essigsaures Morphium und citronensaures Koffein. Diese Dissoziationserscheinungen treten aber nur in wässerigen, nicht in absolut alkoholischen Lösungen auf.

Auch lehrt die Erfahrung immer wieder von neuem, dafs feingepulverte Kohle, namentlich Blutkohle, in geringer Menge mit durch die Filter geht.[5] Man soll deshalb niemals Substanzen zur Elementaranalyse benutzen, die aus Lösungen krystallisierten, die durch Kohle entfärbt waren, sondern sie hernach noch einmal umkrystallisieren

---

[1] *B.* 25. 968. — [2] *M. Ch.* 1. 185. — [3] *Ann.* 240. 169.
[4] *Sitzungsberichte der Wiener Akad.* 1877. 2. 331.
[5] Es sei in dieser Beziehung auch an LIEBIGS Erfahrungen mit dem Allantoin erinnert. Siehe in dessen Lebensbeschreibung . 23. R. 819.

und filtrieren, bei welcher Gelegenheit die Reste der Kohle dann zurückbleiben. Indem man nun die zuerst benutzte Kohle mit Alkohol z. B. auskocht und diesen zum Umkrystallisieren benutzt, gewinnt man zugleich den gröfsten Teil der Substanz wieder, die sonst an der Kohle haften geblieben wäre.

Nach HEINTZ[1] soll, wenn Kohle nicht mehr wirkt, noch manches Mal Bolus alba helfen können.

Manche Körper werden von der Kohle so stark zurückgehalten, dafs man sie mit ihrer Hülfe geradezu gewinnen kann. HOPFF hat wohl zuerst angegeben, dafs die Holzkohle, sowie auch besonders die Tierkohle, den Auskochungen mancher Pflanzenstoffe entweder schon in der Kälte oder doch sicher während des Siedens das bittere Prinzip entziehe. Nach KROMAYER[2] eignet sich aber die Knochenkohle zur Entbitterung solcher Auszüge am besten, und zwar im feingekörnten Zustande, weil nur dann ein leichtes und rasches Auswaschen möglich ist, während die gepulverte Kohle nach dieser Richtung hin manche Übelstände zeigt. Zur Entfernung ihr etwa anhaftender ammoniakalischer Produkte ist sie vorher anhaltend mit Wasser auszukochen und dann frisch auszuglühen.

Aus 300 g Kalmuswurzel gewann THOMS[3] so 0,29 g Bitterstoff, und GEUTHER[4] verfuhr derart, dafs er den Auszug dieser Wurzel so lange mit Tierkohle kochte, bis der Geschmack erwies, dafs diese allen Bitterstoff der Lösung aufgenommen hatte. Alsdann trocknete er die Kohle und entzog ihr ihn wieder durch Auskochen mit Alkohol von 99%.

Aufser durch Tierkohle entfärbt man auch durch schweflige Säure; KNORR[5] entfärbte z. B. so die methylalkoholische Lösung des 1-Phenyl-2,3-dimethyl (5) pyrazolons (Antipyrin). Auch entfärbt der Zusatz weniger Tropfen einer Lösung von Kaliumpermanganat viele Flüssigkeiten vollständig.

---

[1] *Ar.* 1876. 390. — [2] *Die Bitterstoffe.* Erlangen. 1861. S. 18.
[3] *Ar.* 1886. 486. — [4] *Ann.* 240. 94. — [5] *B.* 17. 549.

Ein ganz anderes Verfahren der Entfärbung ist das Ausfällen der Farbstoffe mit Bleizuckerlösung, die, wenn in genügender Menge zugesetzt, fast alle diese niederschlägt. Zumeist wird so verfahren, daſs man der zu entfärbenden neutralen oder alkalischen, wässerigen oder alkoholischen Flüssigkeit — basisches Bleiacetat giebt übrigens auch mit seinem fünf- bis sechsfachen Gewicht an alkoholischem Ammoniak eine klare Lösung — so lange von der neutralen oder basischen Bleiacetatlösung zusetzt, bis das Filtrat hell, wenn erreichbar, wasserhell, erscheint. Dieses wird alsdann durch Schwefelwasserstoff oder genaue Zugabe von Schwefelsäure wiederum entbleit. Manches Mal reiſst der Schwefelbleiniederschlag den Rest des Farbstoffes mit nieder.[1]

Aber man vergesse nicht, daſs das basische Bleiacetat auſser Farbstoffen auch viele andere indifferente Verbindungen aus den Lösungen ausfällt, so z. B. alle Glukoside. Nach Schmiedeberg[2] werden in der Regel Gummi und Pflanzenschleim schon durch das neutrale essigsaure Blei, sicher durch Bleiessig gefällt, während die löslichen Kohlenhydrate in wässeriger Lösung weder mit dem einen noch mit dem anderen einen Niederschlag geben; erst nach Zusatz von Ammoniak fallen sie als Bleiverbindungen aus.

Neben den Zuckern vorhandene Substanzen vermögen diese Verhältnisse aber etwas zu verschieben; so hat Brücke[3] bekannt gegeben, daſs, obgleich also Bleiessig allein in reinen Glukoselösungen keinen Niederschlag erzeugt, dennoch eine **geringe** partielle Fällung mit diesem aus künstlichen und pathologischen Zuckerharnen[4] erhalten wird.

---

[1] *B.* 24. 4216. — [2] *Z.* 3. 114. — [3] *Ar.* 1880. 447.

[4] Dies ist natürlich von Wichtigkeit für die so auſserordentlich oft auszuführende Bestimmung des Zuckergehaltes von Harnen mittelst des Polarisationsapparates, zu welchem Zwecke ein sehr groſser Teil von ihnen entfärbt werden muſs, nachdem man etwa gleichzeitig vorhandenes Eiweiſs, weil es links dreht, vorher durch Kochen entfernt hat. Der Zusatz von Bleiessig hat natürlich in einem bestimmten Maſsverhältnis zu erfolgen, um die durch ihn bewirkte Verdünnung in Rechnung zu ziehen. Da aber nach Brücke durch ihn etwas Zucker ausgefällt wird, ist kein Grund,

An Stelle des vorhin erwähnten Ammoniakzusatzes können auch andere Basen treten. So fällte FISCHER[1] die Ribose als Bleiverbindung so aus ihrer Lösung, dafs er zu dieser einen Überschufs von basischem Bleisalz und alsdann eine zur Ausfällung dieses Bleies genügende Menge Barytwasser setzte. Durch Zerlegung des ausgewaschenen Niederschlages mit Schwefelsäure und Eindampfen des auf diesem Wege erhaltenen Filtrats kam er dann zur fast aschefreien Ribose.

Wie man sieht, ist die Behandlung von Lösungen mit Bleiessig behufs Entfärbung noch weit mehr als die mit Tierkohle zugleich zur Darstellung von Körpern geeignet, und gerade manche Farbstoffe sind allein auf diese Art durch Wiederabscheidung aus ihrer Bleiverbindung gewinnbar.

Ihre Darstellung auf diesem Wege braucht aber nicht ausschliefslich durch Bleiacetat oder Bleiessig zu erfolgen. Wenn auch das erstere Agens z. B. das Hämatoporphyrin aus Urinen völlig ausfällt, thut man doch besser nach SALKOWSKI,[2] es durch eine Mischung von gleichen Teilen Barytwasser und 10%iger Baryumchloridlösung niederzuschlagen, weil es aus dem so gewonnenen Niederschlag mittelst salzsäurehaltigen Alkohols hernach leicht in reinem Zustande erhalten werden kann.

Filtrieren.

Für das Filtrieren gilt das von anorganischen Arbeiten her bekannte Verfahren.

Asbestfilter[3] stellt man übrigens nach CASAMAJOR folgender Art her: Der Asbest wird durch ein grobes

---

sich in diesem Falle statt des usuellen Bleiessigs nicht der bequemeren, von jeder Rechnung freien Entfärbung durch kräftiges Schütteln mit ein wenig Tierkohle (womöglich ausgewaschener Blutkohle) zu bedienen, der man allerdings nachsagt, dafs auch sie etwas Zuker zurückhalte.

[1] *B.* 24. 4220. — [2] *Z.* 15. 286. — [3] *Ar.* 1883. 377.

Drahtsieb gerieben, der durchfallende Teil auf einem feinen Sieb durch aufströmendes Wasser von den feinsten Partikelchen getrennt, der zurückbleibende Asbestbrei im Becherglas mit starker Salzsäure ausgekocht, auf dem Trichter mit durchlöchertem Platinkonus mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in einem Porzellantiegel geglüht. Zur Beschleunigung des Filtrierens bedient man sich auch hier der Luftpumpen.

Bei organischen Arbeiten kommen aber viele Niederschläge in gröfseren Mengen vor, die sich weder durch Dekantieren auswaschen, noch an der Pumpe absaugen lassen.

In solchen Fällen koliert man die Flüssigkeit, was man nach GENTELE[1] in etwa folgender Art ausführt:

In den Saum quadratisch geschnittener Tücher läfst man starke fest gedrehte Schnüre von Hanf einnähen, die etwa 30 cm aus dem Saum herausragen. An jeder Ecke des Tuches hat man dann zwei hervorragende Schnurenden.

Den zugehörigen Filterrahmen verfertigt man aus vier Holzlatten, die etwas länger sind, als die Seiten der Tücher. Diese Latten werden so zusammengesetzt, dafs sie ein Viereck und an den vier Ecken Kreuze bilden, deren Enden über das Viereck hinausragen.

Beim Gebrauche bindet man das Tuch mit seinen Schnüren so auf, dafs jede Ecke des Tuches eine Ecke des Rahmens trifft, indem die Schnüre um die Kreuzungsstellen der Latten geschlungen und befestigt werden.

Dieser Rahmen wird so auf irgend eine Art von Gestell gelegt, dafs das Filtertuch frei hängt und ein Gefäfs darunter gesetzt werden kann. Zum Filtrieren werden die Tücher erst angenetzt, am besten, bevor sie aufgebunden werden. Dadurch ziehen sich die Maschen zusammen, und der Niederschlag läuft nicht so leicht durch.

Unter jedes Tuch stellt man ein Gefäfs derart auf, dafs die Spitze des Sackes, den es bildet, sich über diesem

[1] *Farbenfabrikation.* Stuttgart. 1860.

Gefäſs befindet. Alsdann giebt man den zu filtrierenden Niederschlag auf das Tuch. Das anfangs trüb Durchlaufende wird wieder aufgegossen, bis das Filtrat ganz klar ist. Man beschleunigt, wenn nötig, das Durchlaufen dadurch, daſs man mit einem Spatel den festen Brei von auſsen nach innen schiebt, so daſs die Flüssigkeit wieder mit dem Tuch in Berührung kommt. Während man dies thut, wechselt man den Untersatz, weil das Filtrat nun wieder anfangs leicht trübe läuft.

Sollen Filtertücher längere Zeit vorhalten, so müssen sie nach jedesmaligem Gebrauch gut ausgewaschen werden.

Wollen sich Flüssigkeiten auch durch Filtration nicht klären, so erzwingt man dies durch einen dieser vorhergehenden Zusatz von Bleiacetat, Bleiessig, oder, falls sie neutral oder alkalisch reagieren, durch Zusatz von ein wenig Baryumchlorid nebst etwas Natriumkarbonat[1] u. s. w.

Auch bei fauligen Flüssigkeiten hilft kein Filtrieren, indem Fäulnisbakterien die Poren des Filters passieren und das Filtrat trübe erscheinen lassen. Schüttelt man jedoch solche Flüssigkeit mit **Kieselguhr** tüchtig durch, wie es JOLLES[2] empfiehlt, so wird man nunmehr ein klares Filtrat erhalten.

Mit Hülfe dieses Kunstgriffes ist es jetzt auch möglich in durch Bakterien getrübten Harnen, welche sich nach dieser Methode nunmehr durch gewöhnliches Filtrierpapier klar filtrieren lassen, Spuren Eiweiſs durch die beim Kochen eintretende, durch einen zugesetzten Tropfen Essigsäure nicht wieder verschwindende Trübung, mit Sicherheit zu erkennen. Minimale Mengen von Eiweiſs hält aber das Kieselguhr (also etwa wie die Kohle Traubenzucker) zurück. Kaum nötig ist wohl zu bemerken, daſs man auch mit den in den hygienischen — für gewöhnlich aber nicht in den chemischen — Laboratorien verwendeten CHAMBERLANDschen Kerzen, BERKEFELD-filtern u. s. w. bakterienfreie Flüssigkeiten durch Filtration erhalten kann.

---

[1] *Z.* 9. 493. — [2] *Z. A.* 29. 406.

Man hat jetzt auch Filterpressen in für Laboratorien geeigneter Gröfse; das Arbeiten mit ihnen ergiebt sich aus ihrer Konstruktion.

Es ist noch zu erwähnen, dafs beim Auswaschen das destillierte Wasser, falls es nicht der Prozefs erforderlich macht, öfters mit Vorteil durch eine schwache Salzlösung vertreten wird, da feine Niederschläge dann viel weniger leicht durchs Filter laufen. So ging z. B., wie BAEYER[1] mitteilt, das bei einer Oxydation in alkalischer Lösung aus Kaliumpermanganat abgeschiedene Hyperoxydhydrat beim Auswaschen mit destilliertem Wasser mit durchs Koliertuch, doch hörte dieser Übelstand bei Benutzung von Soda haltigem Wasser sofort auf.

Auch von der anorganischen Chemie her ist ja bekannt, dafs Flufswasser, in welchem man Lehm aufschwemmt, nach wenigen Stunden durch Absetzen wieder geklärt ist, während, wenn das gleiche Quantum Lehm in der gleichen Menge destillierten Wassers aufgeschwemmt wird, dieses noch nach Tagen milchig getrübt erscheint, indem die feinsten Partikelchen sich so lange schwebend erhalten.

Krystallisation.

Die Überführung organischer Körper in Krystalle wird durch Lösen derselben in geeigneten Lösungsmitteln bewirkt. Diese sättigt man entweder heifs mit der umzukrystallisierenden Substanz, die dann beim Erkalten, oder auch wohl erst nach dem Einsetzen in eine Kältemischung — gleiche Teile Kochsalz und Schnee liefern -17^0, Chlorkalcium und Schnee -48^0 —, auskrystallisiert.[2] Auch läfst man die Lösungsmittel allmählich verdunsten, wobei sie sich ebenfalls krystallisiert ausscheidet. Viele von diesen Mitteln bleiben bei den erwähnten niedrigen Temperaturen durchaus flüssig. So

---

[1] *Ann.* 245, 139.

[2] Eine Methode zur Gewinnung regelmäfsiger Einzelkrystalle in ganz besonderer Gröfse beschreibt MEYER. *Ar.* 1878. 312.

erstarrt Schwefelkohlenstoff bei — 116°, Alkohol von 95% bei — 130°,[1] und reiner Äther erfordert vielleicht eine noch niedrigere Temperatur.[2]

Krystalle werden auch durch Sublimation erhalten. Sonstige Methoden ihrer Gewinnung kommen bei organischen Körpern fast nie in Anwendung.

Als Lösungsmittel benutzt man etwa folgende oder passende Gemische aus ihnen, die bei ihrer Verwendung im speziellen Falle vor allem der Bedingung genügen müssen, daſs sie ohne chemische Einwirkung auf die umzukrystallisierenden Substanzen sind:

Wasser, **Salzsäure**, Salpetersäure, **Schwefelsäure**, Ammoniakwasser.

Aceton, **Äther**, **Alkohol** nebst seinen Homologen, sowie dem Methylakohol, wobei Mischungen von Alkohol und Wasser in jedem Verhältnis Verwendung finden.

Benzol nebst seinen Homologen Toluol, Xylol,[3] sowie dem Cumol.[4]

Chloroform.

Eisessig und Essigsäure, Essigester.

Nitrobenzol.

Petroläther, Phenol, Pyridin.

Schwefelkohlenstoff.

In viel selteneren Fällen sind angewendet worden: Anilin (für Indigo und Naphtylamin),[5] Azobenzol,[6] Kanadabalsam (oder Kolophonium für Krystallisationserscheinungen unter dem Mikroskop),[7] Dimethylanilin,[8] Fluorwasserstoffsäure,[9] Glycerin,[10] Isobutylalkohol,[11] Kreosol, Naphtalin, Natronlauge,[12] Olivenöl,[13] Paraffin,[14] Petroleum,[15] Phosphoroxychlorid,[16] Terpentin, Teeröl,[17] Walrat.[18]

---

[1] *Ar.* 1884. 63. — [2] *B.* 10. 831. [3] *B.* 25. *R.* 185.
[4] *B.* 17. 2812. — [5] *B.* 3. 289. — [6] *B.* 23. 184.
[7] *B.* 23. 1747. — [8] *B.* 25. 2007. — [9] *B.* 12. 581.
[10] D. R.-P. 46252. — [11] *B.* 20. 3275. — [12] *B.* 24. 2714.
[13] Wird auch viel als unschädliches Lösungsmittel für Substanzen benutzt, die Tieren unter die Haut gespritzt werden sollen.
[14] *B.* 25. *R.* 488. — [15] *B.* 24. 2597. — [16] *B.* 18. *R.* 22.
[17] *B.* 24. *R.* 652. — [18] *B.* 4. 334.

Betreffs der einzelnen Lösungsmittel wäre folgendes zu bemerken:

Hat man Substanzen aus **Wasser** umzukrystallisieren, auf die der Sauerstoff der Luft wirkt, die durch diesen z. B. gefärbt werden, wie es bei vielen Aminen der Fall, so setzt man dem Wasser etwas Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure zu.

Kristallwasser findet sich in den verschiedensten Verhältnissen, zu $^1/_6$ Molekül bei einzelnen Kohlehydraten, zu $^2/_3$ Molekülen beim Phenyldihydro - β - naphtotriazin[1] u. s. w., und wird solches Krystallwasser manchmal außerordentlich festgehalten, so verliert das Bariumsalz einer Acridonsulfosäure seine $1^1/_2$ Moleküle davon erst bei 220°.[2]

Sehr merkwürdig hinsichtlich des Krystallwassers ist auch das Verhalten der Citronensäure.[3] Dampft man nach Witter ihre Lösung ein, bis die Temperatur auf 130° gestiegen ist, so krystallisiert wasserfreie Säure beim Erkalten aus, die beim Umkrystallisieren auch aus kaltem Wasser immer wieder wasserfrei anschießt. Bringt man in die Lösung jedoch einen Krystall der gewöhnlichen krystallwasserhaltigen Citronensäure, so erhält man jetzt ein wasserhaltiges Präparat. Diese seltene Eigenschaft bleibt auch in den Bleisalzen erhalten, wie das Verhalten der aus ihnen wieder abgeschiedenen Säure beweist.

Heiße **Salzsäure** zeigt sich öfters sehr brauchbar, weil sie viele Harze ungelöst läßt. So krystallisiert man aus ihr das rohe Paranitrophenol um, wobei alle diese, ihm von der Darstellung her anhaftend, ungelöst zurückbleiben, und ebenso verhält es sich mit dem Metabromnitrophenol.[4]

Konzentrierte **Schwefelsäure** vermag da auszuhelfen, wo vielleicht alle anderen Krystallisationsmittel versagen. Baeyer[5] erhielt z. B. mit ihrer Hülfe die Bichlorhydurilsäure in krystallisierter Form, als er sie in der konzentrierten Säure löste und durch vorsichtigen Wasserzusatz

[1] *B.* 24. 1003. — [2] *B.* 25. 1981. — [3] *B.* 25. 1159.
[4] *B.* 25. 552. — [5] *Ann.* 127. 26.

wieder ausfällte. Manche Sulfosäuren, die aus Wasser nur in Form von Harzen sich ausscheiden, krystallisieren mit Leichtigkeit aus verdünnter Schwefelsäure, wie es z. B. LÖNNIES[1] bei der γ-Sulfoisophtalsäure beobachtete.

Aceton kommt mit Recht immer mehr als Krystallisationsmittel in Aufnahme. Cholalsäure[2] vermag ein Molekül von ihm als Krystallaceton zu binden.

Äther vermag, wenn auch sehr selten, als Krystalläther sich mit abzuscheiden. So erhielten FISCHER und ZIEGLER[3] Krystalle des Pseudoleukanilin, welche Kristalläther enthielten. Man thut gut zur Krystallisation bestimmte ätherische Lösungen mit Chlorcalcium zu trocknen, damit den Krystallen nicht das beim Verdunsten des feuchten Äthers zurückbleibende Wasser anhaftet.

Der käufliche Äther reagiert gewöhnlich sauer.[4] Seine Reinigung geschieht einfach durch Schütteln mit Natronlauge. Der von dieser wieder abgehobene Äther wird hierauf noch einmal mit Wasser geschüttelt. Prüft man ihn nach langer Zeit wieder, so finden sich neuerdings Spuren Säuren in ihm.

Manche Körper krystallisiren erst dann aus Wasser aus, wenn man ihre Lösung mit Äther überschichtet. So erhält man die Glykocholsäure aus der Rindergalle der Tübinger Gegend[5] — die anderer Gegenden ist zu arm an ihr[6] — nach mehrtägigem Warten in Krystallen, wenn man diese Galle in einem engen Cylinder mit etwas Äther übergiefst und auf je 20 ccm derselben 1 ccm konzentrierter reiner Salzsäure hinzugiebt.

GRAHAM hat zuerst beobachtet, dafs aufser Wafser auch **Alkohol** als Krystallalkohol in Verbindungen eintreten kann, eine Beobachtung, die nicht nur Aufsehen, sondern auch anfangs Widerspruch erregte.[7] Dagegen scheint HESSE in einem Nebenalkaloid des Chinins, dem Conchairamin,[8] $C_{22}H_{26}N_2O_4 + H_2O + C_2H_6O$, den einzigen Körper bisher aufgefunden zu haben, welcher

---

[1] *B.* 13. 704. — [2] *B.* 19. 373. — [3] *B.* 13. 673.
[4] *B.* 24. 1491. — [5] *J. pr. Ch.* 133. 97. — [6] *M. Ch.* 3. 335.
[7] *Ann* 65. 120. — [8] *Ann* 225. 247.

zugleich mit Alkohol + Wasser krystallisiert. Beim choleinsauren Baryum liegt, wie MYLIUS[1] gefunden, der merkwürdige Fall vor, daſs es in absolutem Alkohol sowie in Wasser unlöslich ist, sich in verdünntem Alkohol aber mit groſser Leichtigkeit löst.

Selten esterifizieren sich organische Säuren bereits teilweise beim Kochen mit Alkohol. Als Gewinnungsmethode für Ester kommt das nicht in Betracht, nur stöſst man manchmal auf diese Erscheinung beim Umkrystallisieren von Säuren aus ihm. Es verschwinden z. B. scheinbar sehr groſse Quantitäten Cholalsäure in ihren alkoholischen Mutterlaugen, die man reichlich beim Umkrystallisieren erhält; sie gehen eben in den nicht mehr auskrystallisierenden Äthylester über, wie Verfasser[2] gezeigt hat. Trifft man auf Säuren mit derartigen Eigenschaften, so verwendet man Aceton, Benzol u. s. w. zum Umkrystallisieren, womit dieser Übelstand fortfällt.

Einzelne Substanzen sind in heiſsem und selbst verdünntem kalten Alkohol ziemlich gleich löslich, im Wasser aber unlöslich. Man kann sie oft so krystallisiert gewinnen, daſs man die stark mit Wasser versetzte Lösung auf dem Wasserbade eindampft, bis sie sich aus Mangel an Alkohol zu trüben beginnt, worauf man beim Erkalten Krystalle erhält. Manchmal ist er nur von ganz bestimmter Stärke brauchbar. So krystallisiert nach KILIANI[3] das Digitonin mit gröſster Leichtigkeit aus 85%igem Alkohol, während es sich aus stärkerem nur amorph, aus schwächerem weniger vollständig und ebenfalls zumeist unkrystallisiert abscheidet.

Noch vorsichtiger scheint man nach HERZFELD[4] bei der Krystallisation der Maltose verfahren zu müssen. Sie geht nämlich weit leichter von statten, wenn man die Lösung in heiſsem 80—85%igem Alkohol einige Zeit in der Kälte im verschlossenen Gefäſs stehen und dann erst den Alkohol verdunsten läſst. Es mag das daran liegen, daſs die Maltosebeim Erhitzen in eine zerflieſsliche

[1] *B.* 20. 1970. — [2] *B.* 25. 807 u. *Z.* 16. 497. — [3] *B.* 24. 339.
[4] *B.* 12. 2120

Hydratform übergeht, welche sich erst bei längerem Stehen in der Kälte wieder in ihr Anhydrid verwandelt.

Manche organisch sauren Natriumsalze sind nur so krystallisirt zu erhalten, daſs man sie in absolutem Alkohol löst und die Lösung mit Äther fällt, worauf der Niederschlag im Laufe mehrerer Tage krystallinisch wird. Auf diese Art kommt man z. B., wie PLATNER[1] zuerst gefunden, zur sogenannten krystallisierten Galle, bekanntlich einem Gemisch von tauro- und glycocholsaurem Natrium.

Es kommt auch vor, daſs angesäuerter Alkohol dem neutralen vorzuziehen ist. Man bedient sich für diesen Zweck einiger Tropfen Eisessig u. s. w. So galt das Koffeinsulfat für eine schwer darstellbare Verbindung, bis BIEDERMANN[2] fand, daſs die Gewinnung dieses Salzes in krystallisierter Form mit überraschender Leichtigkeit gelingt, wenn man das Alkaloid in etwa der zehnfachen Menge heiſsen Alkohols, welcher mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt ist, auflöst und hernach die Lösung längere Zeit an einem kühlen Orte stehen läſst.

Auch mit Hülfe der Anwendung eines Gemisches von Wasser, Alkohol und Äther kann man viele Körper, die sich gern amorph ausscheiden, krystallisiert erhalten, eine Methode, die weniger in Benutzung ist, als sie es verdient. PARTHEIL[3] z. B. stellte das bromwasserstoffsaure Cytisin aus der konzentrierten wässerigen Lösung der Base durch Neutralisieren mit 25⁰/⁰iger Bromwasserstoffsäure dar, und erhielt es aus dieser Flüssigkeit in Krystallen durch Zugabe von absolutem Alkohol und Überschichten mit Äther. Fügt man nach BAYER[4] zu einer alkoholischen Lösung von Cholalsäure Wasser bis zur bleibenden Trübung und gieſst noch etwas Äther darauf, so krystallisiert sie in Drusen aus.

Amylalkohol (siehe Seite 5) ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für sonst kaum krystallisiert zu erhaltende

[1] *J. pr. Ch.* 11. 129. — [2] *Ar.* 1883. 181. — [3] *B.* 24. 636.
[4] *Z.* 3. 303.

Verbindungen. So löste NIEMENTOWSKY[1] das in allem schwer lösliche m-Methyl-o-Uramidobenzoyl in ihm, worauf es beim Erkalten in Nadeln wieder ausfiel.

Nach NENCKI[2] krystallisiert das aus den roten Blutkörperchen darstellbare salzsaure Hämin mit einem Molekül Krystall-Amylalkohol $(C_{32}H_{31}ClN_4FeO_3)\ C_5H_{12}O$.

Benzol vermag als Krystallbenzol in Verbindungen einzutreten und kann in diesen sehr fest gebunden sein. So fand THRULAR,[3] dafs Thio-p-tolylharnstoff seine 3 Mol. Krystallbenzol noch nicht nach vierstündigem Erhitzen auf 100—110° ganz verloren hatte. LIEBERMANN und LIMPACH[4] hatten ψ-Tropin aus Benzol umkrystallisiert und suchten durch Erwärmen auf 70° einen etwaigen Krystallbenzolgehalt zu ermitteln; da aber das Gewicht infolge fortgesetzter Verflüchtigung von ψ-Tropin überhaupt nicht konstant wurde, überzeugten sie sich schliefslich von der Abwesenheit des Krystallbenzols durch eine an frischen Krystallen vorgenommene Stickstoffbestimmung. KISHNER[5] teilt mit, dafs Triphenylmethan Benzol derartig bindet, dafs es aus einer erwärmten Lösung, die etwas Benzol enthält, beim Auskrystallisieren dieses völlig fortnimmt, was er als Trennungsmittel benutzte.

Wie LIEBERMANN und SEYEWETZ[6] gezeigt haben, enthält das Handelsbenzol (Siedepunkt 80—82°) etwa 0,2 bis 0,3 % Schwefelkohlenstoff, welcher beim Arbeiten mit gewissen Substanzen recht bedenkliche Nebenreaktionen bedingen kann. Man entfernt ihn wohl am besten durch Abdestillieren des mit gesättigter alkoholischer Kalilauge gut durchgeschüttelten Benzols, welche jenen in xanthogensaures Kalium überführt.

Auch **Chloroform**, welches gewöhnlich etwas Alkohol enthält, von dem es, wenn nötig, durch Waschen mit Wasser befreit wird, tritt als Krystallchloroform in Verbindungen ein. Das Triazin des Benzols[7] von der Formel $C_{27}H_{18}N_6$ krystallisirt z. B. mit einem Molekül,

[1] *J. pr. Ch.* 148. 22. — [2] *A. Pth.* 20. 328. — [3] *B.* 20. 669.
[4] B. 25. 927. — [5] *B.* 24. R. 559. — [6] *B.* 24. 788.
[7] *B.* 20. 325.

das Colchicin[1] mit 2 Mol. und das Leukonditoluylenchinoxalin[2] mit 1 Mol. Chloroform, welches aus dieser letzteren Verbindung erst bei 140° völlig entweicht, und SCHMIDT[3] fand es im Berberinchloroform $C_{20}H_{17}NO_4CHCl_3$ so fest gebunden, daſs er zweifelt, ob in diesem Körper eine durch einfache Addition entstandene die Komponenten noch als solche enthaltende Molekularverbindung vorliegt.

Merkwürdig ist, daſs nach OUDEMANS[4] im Gegensatz zu fast allen sonstigen Erfahrungen Cinchonin in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform löslicher ist, als in jedem von ihnen allein.

Hat man Körper aus **Eisessig** oder **Essigsäure** umkrystallisiert, so befreit man die Krystalle von den letzten Resten des anhaftenden Lösungsmittels, indem man sie, wenn möglich, im LIEBIGschen Trockenrohr bei 100° im Luftstrom trocknet, oder im Vacuum neben Natronkalk[5] stehen läſst; aber es genügt auch, den Eisessig neben Kalihydrat[6] im nichtevakuierten Exsiccator verdunsten zu lassen. Krystallessigsäure fand LATSCHINOFF[7] bei der Choleinsäure $C_{24}H_{40}O_4 + C_2H_4O_2$. Auch Häminkrystalle sollen sie einschlieſsen können.[8]

Das **Naphtalin** hat WITT zum Umkrystallisieren des sonst nicht krystallisiert zu erhaltenden $\alpha\beta$-Naphtazins benutzt. Er löste dieses im siedenden Kohlenwasserstoff und kochte den erkalteten Kuchen mit Alkohol aus, worauf das Azin krystallisiert zurückblieb, und in einem Patent[9] wird speziell mitgeteilt, daſs das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Nitroalizarinblau sich aus Naphtalin umkrystallisieren läſst.

Nitrobenzol diente GABRIEL[10] als Krystallisationsmittel für Nitroäthindiphtalid, das aus diesem in derben Nadeln anschieſst, und GRÄBE und PHILIPS[11] krystallisierten aus ihm, für sich allein oder gemischt mit Eisessig, einen Teil der Farbstoffe um, die bei der fortschreitenden Hydroxylierung des Alizarins, wenn dieses mit Schwefel-

[1] *M. Ch.* 7. 571. — [2] *B.* 19. 776 — [3] *Ar.* 1887. 147.
[4] *Ann.* 166. 74. — [5] *Ann.* 228. 303. — [6] *B.* 14. 1867.
[7] *B.* 20. 1046. — [8] *A. Pth.* 20. 328. — [9] *D. R. P.* 59190.
[10] *B.* 19. 837. — [11] *B.* 24. 2298.

säure *erhitzt* wird (siehe im Kapitel „Oxydation"), erhalten werden.

Als **Petroläther** wird man am besten diejenigen Fraktionen des Handelsproduktes verwenden, welche im Wasserbade bei 60—70° überdestillieren.[1] WISLICENUS[2] nennt die nach oft wiederholtem Rektifizieren zwischen 33° und 39° vollkommen übergehenden Anteile des Petroläthers Petrolpentane, die zwischen 60° und 69° erhaltenen Petrolhexane.

NÖLTING und SCHWARZ[3] lösten rohes Trichinylmethan in möglichst wenig Benzol und versetzten die Lösung mit unter 100° siedendem Ligroin. Sie mufsten aber ein Ligroin anwenden, das sie durch Behandeln mit Schwefelsäure und Destillieren gereinigt hatten, da sie mit dem käuflichen Produkt nur Schmieren erhielten. Sobald der durch den Petroläther hervorgerufene Niederschlag nicht mehr harzig erschien, filtrierten sie, setzten noch ein wenig Ligroïn hinzu und liefsen im Vacuum über Paraffin und Schwefelsäure krystallisieren.

Phenol, welches ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Stoffe ist, bisher aber viel zu wenig für Krystallisatitionszwecke verwendet wird, hat WITT[4] in folgender Weise verwandt, um Eurhodol, welches in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich ist, krystallisiert zu erhalten. Er löste das Chlorhydrat der Base in Phenol und versetzte die auf 100° abgekühlte Lösung mit siedendem Alkohol, dem ganz wenig Anilin zugefügt war. Das Anilin sättigte die vorhandene Salzsäure ab, und es begann die Abscheidung von in Nadeln krystallisierendem Eurhodol.

Das den Krystallen anhängende Phenol entfernt man durch Waschen mit Alkohol.

Es vermag auch als Krystallphenol sich mit auszuscheiden, dies ist z. B. beim Harnstoff[5] und bei der Cholalsäure[6] beobachtet.

---

[1] *B.* 23. 142. — [2] *Ann.* 272. 19.
[3] *B.* 24. 1606. — [4] *B.* 19. 2791.
[5] *Ar.* 1886. 625. — [6] *B.* 20. 3278.

Pyridin scheint nach BÖTTIGER[1] ein besonders für die Klasse der gechlorten Benzidin- und Tolidinderivate, welche in den sonstigen Lösungsmitteln kaum löslich sind, geeignetes Krystallisationsmittel zu sein.

Im Falle **heißgesättigte Lösungen** schon während des Filtrierens durch die Abkühlung Krystalle ausscheiden, welche das Filter verstopfen, muſs man sich der Heiſswasserfilter bedienen. Ist die Menge der Lösung hierfür zu gering, so wärmt man den ganzen Glastrichter direkt in einer Flamme an und legt hernach das Filter hinein. Dies genügt dann bei Verwendung richtigen Filtrierpapiers fast stets, um die Krystallisation in ihm oder seinem Halse hintanzuhalten.

Nicht immer darf man das vollständige Abkühlen der für Krystallisationen bestimmten Flüssigkeiten abwarten. So erhält man krystallisiertes Veratrin nur dann leicht und in guter Ausbeute, wenn man, wie SCHMIDT und BOSETTI[2] das durch Äther gereinigte käufliche Alkaloid in einem geräumigen Becherglase in absolutem Alkohol löst, die Lösung auf 60—70° erwärmt und jetzt so viel Wasser zusetzt, daſs die Mischung eine bleibende Trübung zeigt. Beseitigt man diese durch erneute Zugabe von Alkohol und läſst nunmehr bei 50—60° verdunsten, so scheiden sich reichliche Mengen krystallisierten Veratrins in nahezu reinem Zustande ab. Sobald sich aber die Flüssigkeit infolge der Ausscheidung der harzartigen Veratrinmodifikation zu trüben beginnt, muſs sie schleunigst von den Krystallen abgegossen werden. Mit ihr kann man die ganze Operation noch einige Male wiederholen und so bis 33% der käuflichen Base in den krystallisierten Zustand überführen.

Viele Körper fester (auch flüssiger Natur) können aus ihren wässerigen Lösungen nicht nur durch Abdunsten der Flüssigkeit oder durch Auskrystallisieren, sondern auch dadurch gewonnen werden, daſs man das Wasser

---

[1] Dissert. Jena. 1891. — [2] *Ar.* 1883. 84.

durch Zusätze in eine Flüssigkeit verwandelt, welche jene Körper nicht mehr gelöst zu halten vermag. Als solche Zugaben dienen Kochsalz (weshalb das ganze Verfahren auch kurzweg **Aussalzen** genannt wird), Glaubersalz, Kaliumkarbonat (so scheidet sich aus alkoholhaltigem Wasser der Alkohol als obenschwimmende Schicht ab, wenn in die Flüssigkeit genügend Pottasche eingetragen ist). Auch heifses[1] Salzwasser gelangt zur Verwendung.

Es lassen sich auf diese Art natürlich auch Trennungen durchführen, die namentlich in der Chemie der „Eiweifsstoffe" eine grofse Rolle spielen. So kann Ammoniumsulfat zur Trennung von Eiweifsstoffen von Peptonen (den durch Verdauung veränderten und durch kochendes Wasser nicht mehr koagulierbaren Eiweifsderivaten) dienen, indem die ersten in einer mit diesem Salz gesättigten Lösung unlöslich sind und daher auf dessen Zusatz ausfallen.[2] Viele sehen derartige Trennungen, die in der Chemie der Eiweifsstoffe eine geradezu ausschlaggebende Rolle spielen, als quantitativ an, eine Anschauung, für die wohl noch keinem einen unantastbaren Beweis zu führen gelungen ist. (Siehe weiterhin.)

Dagegen ist die Methode natürlich vorzüglich verwendbar, wenn die Einheitlichkeit der ausgefüllten Substanz, die vielleicht auf anderem Wege aus der betreffenden Lösung nur sehr schwer rein darstellbar ist, durch nachheriges Umkrystallisieren erwiesen werden kann. Baeyer[3] löste z. B. den Amidoindigo in verdünnter Salzsäure, neutralisierte mit Soda und fällte ihn durch Natriumacetat wieder aus, und in derselben Weise kam er zu reinem Amidophtalsäureäther.[4]

Im Vorhergehenden erwähnt ist schon das Ausfällen alkoholischer Lösungen mit Wasser. Es wird also sehr oft angebracht sein, wenn der gelöste Körper in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist, so lange von letzterem zur Lösung zuzusetzen, bis eine schwache Trübung ein-

[1] *D. R. P.* 46252. — [2] *Z. B.* 22. 423. — [3] 12. 1317.
[4] *B.* 10. 1079.

tritt, wnrauf sich in kurzem gut ausgebildete Krystalle abzuscheiden pflegen. Viel häufiger wird jedoch das Verfahren bei ätherischen Lösungen angewendet, die man mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt, zumal eine sehr große Anzahl von Körpern in Äther leicht, in Petroläther aber so gut wie unlöslich ist. Auch wird man öfters vorteilhaft davon Gebrauch machen, zu Phenollösungen Alkohol zu geben[1] u. s. w.

Krystalle pflegt man von der ihnen anhängenden Mutterlauge durch Abwaschen zu befreien. Hat man größere Mengen zur Verfügung, so bringt man sie auf ein Saugfilter, dessen Trichter man, namentlich wenn die Mutterlauge stark sauer oder stark alkalisch ist, weit besser statt durch einen Platinkonus mit oder ohne Papier, durch eine Glaskugel verschließen wird.

Hat man nur wenige Kristalle, so streicht man sie, zumal wenn die Mutterlauge sehr dick ist, auf unglasiertes Porzellan, oder in Ermangelung dessen auf Ziegelsteine, welche die Mutterlauge aufsaugen.

Preßt man die Krystalle zwischen Filtrierpapier, ein Verfahren, dessen Resultate weniger gut als die des vorhergehenden zu sein pflegen, so kann man aus dem Papier, falls die Mutterlauge wertvoll ist, diese durch Extraktion wieder gewinnen.

Für **Extraktionen** sind eine Unzahl von Apparaten vorgeschlagen, von denen hier nur zwei erwähnt werden sollen, mit denen man in fast allen Fällen zum Ziele gelangen wird.

Als Extraktionsmittel können ein sehr großer Teil der in den Kapiteln „Ausschütteln" und „Krystallisation" erwähnten Flüssigkeiten, sowie außerdem etwa die folgenden[2] dienen: Leichtes Harzöl, Holzteeröl, Kampferöl, Tetrachlorkohlenstoff, Braunkohlenteeröle.

Der Apparat von Farnsteiner[3] speziell ist sehr handlich. Seine Einrichtung folgt aus Figur 22. Von

[1] *B.* 17. 2403. — [2] *D. R.-P.* 57634. — [3] *Ch. Z.* 1892. 1030.

besonderem Wert ist der Umstand, daſs durch die Anwendung der abgebildeten Kühlvorrichtung Extraktionsapparat und Kühler sich in **einem** Rohr befinden, so daſs die bei fast allen sonstigen Konstruktionen notwendige Verbindung dieser beiden Teile durch Kork oder Glasschliff wegfällt. Die Länge des Extraktionsrohres betrage 32 cm, seine lichte Weite 3 cm.

Fig. 22.

Für Extraktionen mit kaltem Äther ist der Apparat von Reinsch[1] (Fig. 23), der groſse Quantitäten zu extrahieren gestattet, sicher einer der besten. Von *A* aus destilliert der Äther durch *B* nach dem Kühler hinauf. Aus diesem läuft er in den auf das Rohr *D* lose aufgesetzten Behälter *C*, der die zu extrahierende Masse enthält, und gelangt durch das Rohr *D*, welches mit einem Verschluſs versehen ist, der das Entweichen dampfförmigen Äthers verhindert, wieder nach *A*.

Fig. 23.
In *C* befindet sich die feste zu extrahierende Substanz.
In der Krümmung des Rohres *D* befindet sich Flüssigkeit.

[1] *Ch. Z.* 1889. 94.

Es mag bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen sein, daſs bei der Destillation von Äther an und für sich Explosionen vorgekommen sind, und daſs diese zumeist einem abnorm hohen Gehalt desselben an Wasserstoffsuperoxyd oder gar Äthylhyperoxyd[1] zugeschrieben werden, daſs solche Explosionen aber auch beim Verdunsten der letzten Reste von Äther in einer offenen Schale bei etwa 60°, die zur Gewinnung des mit seiner Hülfe Extrahierten diente, beobachtet wurden. Sehr ausführliches hierüber hat SCHÄR[2] mitgeteilt. Eine Vorprüfung zur Entscheidung der Frage, ob Äther zu Explosionen Veranlassung geben kann, ist nicht bekannt.

Zweck jeder Krystallisation ist, die betreffende Verbindung möglichst in **chemisch reinem Zustande** darzustellen. Ist dies durch eine einmalige Operation nicht zu erreichen, so wiederholt man das Umkrystallisieren so lange, bis man ans Ziel kommt und alle Verunreinigungen in den Mutterlaugen zurückgeblieben sind. Dabei geht man von der Annahme aus, daſs sich Mischungen von Krystallen durch verschiedene Löslichkeit im passend gewählten Lösungsmittel trennen lassen; daſs also bei der richtig gewählten Menge des Lösungsmittels von den einen mehr in der Mutterlauge bleibt, als von den anderen. In der That sind bisher fast nur unter den Thiophenderivaten Gemische von Krystallen beobachtet worden, die sich durch fraktionierte Krystallisation überhaupt nicht mehr trennen lassen, und neuerdings hat RUD. COHN[3] die interessante Beobachtung gemacht, daſs, wenn man molekulare Mengen von p-Nitrobenzoesäure und p-Acetylamidobenzoesäure in heiſsem Wasser löst, sie beim Erkalten zusammen auskrystallisieren, ohne daſs eine Zerlegung der Doppelverbindung durch Krystallisation oder fraktionierte Fällung der Silbersalze sich nachher wieder ermöglichen läſst. Mischkrystalle im gewöhnlichen Sinne werden öfter erwähnt. So fand HERRMANN,[4] daſs Succinylobernstein-

[1] *B.* 25. R. 745. — [2] *Ar.* 1887. 623. — [3] *Z.* 17. 306.
[4] *B.* 19. 2235.

säureester und Chinondihydrodikarbonsäureester, von denen der erstere asymmetrisch, der letztere rhombisch krystallisiert, Mischkrystalle liefern.

Eine häufig beobachtete Erscheinung ist es, dafs Körper, die sich ölig abscheiden, durch „Krystallinfektion"[1] sofort krystallisieren, wenn man sie mit einem Krystall ihrer Art, der von einer früheren Darstellung herstammt, berührt, eine Bedingung, deren Erfüllung häufig unmöglich ist. STÄDEL hat nun gefunden, dafs es nicht immer ein Krystall derselben Art sein mufs, sondern dafs in manchen Fällen schon ein solcher von einer ähnlichen chemischen Konstitution geeignet ist, die Krystallisation einzuleiten. So brachte er das für unkrystallisierbar geltende m-Kresol (Methylphenol), das bei — 80° noch nicht erstarren sollte, zum Krystallisieren, als er nach dem Abkühlen auf — 18° einen winzigen Phenolkrystall hineinwarf, und OTT[2] teilt mit, dafs das Propylidenessigsäuredibromid, das nicht krystallisieren wollte, als er es mit einem Kryställchen von Äthylidenpropionsäuredibromid „infizierte", sehr bald fest wurde.

In manchen Fällen gelingt es nur durch häufig wiederholtes und in bestimmtem Sinne geleitetes Umkrystallisieren zu chemisch reinen Körpern zu gelangen. Dies Verfahren wird dann als fraktionierte Krystallisation bezeichnet.

Ein Beispiel wird am besten erläutern, in welcher Weise etwa man mutatis mutandis in solchen Fällen zu verfahren hat.

SCHWALB[3] verseifte Bienenwachs mit Natronlauge und extrahierte die trockene Seife mit Petroläther. Die so erhaltenen, nicht sauren Produkte der Verseifung des Wachses wurden einer systematisch durchgeführten fraktionierten Krystallisation unterworfen in der Art, dafs die am höchsten schmelzenden Fraktionen aus reinem Petroläther umkristallisiert wurden, während zum Umkrystallisieren der niedriger schmelzenden Produkte immer die

[1] *Z.* 10. 151. — [2] *B.* 24. 2603. — [3] *Ann.* 235. 110.

Mutterlauge der vorhergehenden höher schmelzenden Substanz verwandt wurde. Auf diese Weise wurden die niedrig schmelzenden Körper in den letzten Mutterlaugen angehäuft, während in den ersten Krystallisationen die am höchsten schmelzenden Bestandteile auftraten. Dieses systematische Umkrystallisieren wurde so lange fortgesetzt, bis die Mutterlauge der beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle beim Verdunsten des Petroläthers ein Produkt lieferte, dessen Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich von dem der zuerst erhaltenen Krystalle verschieden war. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde diese Krystallisation für weitere Verarbeitung beiseite gestellt und mit dem Umkrystallisieren der noch nicht so weit gereinigten Mittelprodukte fortgefahren. So wurden zuerst drei Hauptportionen erhalten, die dann ihrerseits in derselben Weise weiter behandelt wurden. Dadurch wurde aufser vielen anderen ein Produkt erhalten, dessen Analyse auf einen Kohlenwasserstoff hinwies. Bis der Schmelzpunkt des Auskrystallisierten und der beim Abdampfen der Mutterlauge erhaltenen Krystalle übereinstimmte, war es aber nötig, allein dieses Produkt noch dreizehnmal umzukrystallisieren.

Auch Zinoffsky[1] vermochte nur so die Sicherheit zu erlangen, dafs das von ihm durch Umkrystallisieren gereinigte Oxyhämoglobin des Pferdeblutes wirklich ein einheitlicher Körper sei, dafs er feststellte, dafs der Gehalt an Eisen im trockenen Rückstande der Mutterlauge der gleiche wie der in den getrockneten Krystallen war.

Das Oxyhämoglobin des Blutes mancher Tierspezies ist bekanntlich kaum krystallisiert zu erhalten. Dahin gehört das des Schweineblutes. Hüfner[2] machte nun die merkwürdige Mitteilung, dafs solches frisch defibrierte Blut, wenn es direkt mit dem dritten Teil einer etwa 1%igen alkoholischen Chinolinlösung versetzt und dann in eine Kältemischung gestellt wird, nach mehreren Tagen in einen dichten roten Krystallbrei verwandelt ist, eine Beobachtung, die Otto weiter verfolgt hat.

---

[1] *Dissert.* Dorpat 1885. — [2] *Z.* 7. 57.

Kommt man zu Körpern, die sich überhaupt nicht umkrystallisieren lassen, so muſs man versuchen, indem man von reinen Materialien ausgeht, sie auch ohne dieses Verfahren möglichst analysenrein zu erhalten. HERTH[1] verfuhr beispielsweise so bei der Synthese des Biguanids.

Aus dem bisher Mitgeteilten geht zur Genüge der groſse Aufwand an Mühe und Scharfsinn hervor, den die das Gebiet der organischen Chemie Ausbauenden darauf verwenden, ihre neu gewonnenen Präparate in den krystallisierten Zustand überzuführen.

Wollen wir offen sein, so müssen wir eingestehen, daſs die Chemiker bisher eben mit organischen Körpern nur dann sicher zu arbeiten verstehen, wenn sie unzersetzt flüchtig, oder an und für sich, resp. in Form eines nahestehenden Derivates (siehe weiterhin) krystallisiert zu erhalten sind, woran sich als drittes zuverlässiges Verfahren die vorsichtige fraktionierte Fällung[2] reiht.

Und das ist es, weshalb die Chemie der organisirten Gebilde (Eiweiſsstoffe u. s. w.) noch ganz in ihren Anfangsstadien sich befindet. Es sind noch nicht einmal irgendwelche allgemeineren Methoden bekannt, nach denen man diese chemisch rein gewinnen kann, konstatieren kann, daſs die nach einem bestimmten Verfahren gewonnenen Produkte wirklich chemisch einheitliche Körper sind.

Schon BERZELIUS[3] beklagte dies, und man kann nicht sagen, daſs in der Zwischenzeit bahnbrechende Fortschritte von allgemeiner Anwendbarkeit gemacht worden wären. Er läſst sich darüber so aus: „Eine der schwierigeren Aufgaben in der organischen Chemie ist die richtige Kenntnis solcher Veränderungen in organischen Stoffen, wobei ohne Dazwischentreten eines anderen Reagens, ohne eintretende Gasentwickelung oder Bildung eines Niederschlages ein in Wasser aufgelöster Stoff allmählich in mehrere ebenfalls lösliche Materien verwandelt wird,

[1] *M. Ch.* 1. 89. Siehe auch *B.* 25. 931.
[2] Siehe auch *A. Pth.* 20. 351.
[3] *Lehrbuch d. Chemie B.* IV. Abt. I. S. 671.

und wobei es ein bloſser Glückszufall ist, wenn de Chemiker Mittel zur Trennung dieser neugebildeten Stoffe voneinander und von dem noch unveränderten auffindet.

Das Studium unserer derzeitigen Litteratur führt unwillkürlich zur Ventilierung der Frage, weshalb eine so groſse Anzahl der Fachgenossen — abgesehen natürlich von den für die Farbstoffchemie und auf dem Gebiete der Synthese der Alkaloide u. s. w. thätigen — sich für verpflichtet erachtet, immer nur Produkte und Derivate der Steinkohlendestillation, Herkömmlinge einer vor unendlichen Zeiten dagewesenen organischen Welt, in den Kreis ihrer Untersuchung zu ziehen, statt der lebenden organischen Welt ihre Aufmerksamkeit zuzuwenden, hier an dem Ausbau der Methoden mitzuwirken, hier ihre Erfolge zu suchen, die kein geringeres Interesse erregen werden, als etwa der Aufbau möglichst vielgliedriger Ringe oder Ringsysteme, deren Zusammenschweiſsung durch Stickstoffatome bewirkt ist. Es sei hier in der Beziehung nur an die neueste ausgezeichnete Arbeit von SCHMIEDEBERG über den Knorpel[1] erinnert. — Auch in rein analytischer Hinsicht ist auf diesem Gebiete noch viel zu leisten.

Wir kommen nun zu den soeben erwähnten nahestehenden Derivaten. Da also die Überführung nichtkrystallisierender Körper in den krystallisierten Zustand oder in unzersetzt flüchtige Verbindungen das gröſste Interesse bietet, hat man gewisse, ziemlich allgemein brauchbare Methoden hierfür herausgebildet. Basische Flüssigkeiten führt man in ihre Salze, Platin-, Gold- oder Quecksilberdoppelsalze[2] u. s. w., über, die sich dann rein darstellen lassen. Saure Flüssigkeiten werden in ähnlicher Art die gewünschten Derivate liefern.

Die Leichtigkeit des Ersatzes des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe durch Reste wird häufig verwendet, um zu krystallisierenden Derivaten, die ebenfalls einen absolut sicheren Rückschluſs auf das Ausgangsmaterial zulassen

[1] *A. Pth.* 28. 355. — [2] *Ann.* 247. 5.

zu gelangen. Säuren verestert man wohl geradezu. So ist die rohe Biliansäure[1] nur so rein zu gewinnen, daſs man sie in ihren Diäthylester überführt, der sehr gut krystallisiert, aus welchem sie dann schlieſslich auch in fester Form zu erhalten ist.

Weit häufiger verfährt man jedoch im angegebenen Sinne mit Körpern, die alkoholische Hydroxylgruppen oder den Aminrest enthalten.

Ist neben diesen auch noch die Karboxylgruppe vorhanden, so ist es meist gut, diese zu verestern, die Säure also z. B. zuvor in ihren Äthylester überzuführen. Die Wasserstoffatome der Hydroxyl- oder Amin- resp. Amidgruppe ersetzt man bald durch den **Acetyl-**, bald den **Benzoyl-**, auch wohl den **Benzosulfonyl-** oder **Formylrest.**

Das beste Verfahren für die **Acetylierung** ist das von LIEBERMANN[2] angegebene. Man erhitzt zu dem Zwecke die Substanzen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem (geschmolzenem) Natriumacetat längere Zeit am Rückfluſskühler. Auch ganz unbeständige Körper können so in luftbeständige Derivate übergeführt werden. So erhielt LIEBERMANN[3] das Indigweiſs in Form seiner Acetylverbindung in luftbeständigen Krystallen, als er mit der Reduktion des Indigo zugleich dessen Acetylierung verband. Er verwendete auf 1 Teil der zu reduzierenden Substanz 2 Teile Natriumacetat und 3 Teile Zinkstaub und kochte längere Zeit mit 10 bis 15 Teilen Essigsäureanhydrid am Rückfluſskühler. Ähnlich verfuhr NIETZKI[4] bei der Darstellung des Chlorhydrats des Diacetylsafranins. Weil die freie Base schwer zugänglich ist, mischte er das Clorhydrat derselben mit trockenem Natriumacetat und erhitzte es ebenfalls mit einem Überschuſs von Essigsäureanhydrid zum Sieden.

Findet eine Reduktion der Körper nach stattgehabter Acetylierung statt, so können natürlich trotz des Acetylrestes sehr unbeständige Körper erhalten werden. So ging das Reduktionsprodukt, welches BAEYER[5] bei Re-

[1] *B.* 20. 1982. — [2] *B.* 11. 1619. — [3] *B.* 24. 4130.
[4] *B.* 16. 468. — [5] *B.* 12. 1309.

duktion von Acetylisatin mit Zinkstaub und Eisessig erhielt, an der Luft wieder schnell in Acetylisatin über. Nachdem DÖBNER und FÖRSTER[1] 5 g Pyrogallolbenzein mit Essigsäureanhydrid (12 g) und geschmolzenem Natriumacetat (10 g) etwa 2 Stunden am Rückflufskühler im Paraffinbad auf 120° erhitzt hatten, kamen sie nach Auswaschen des Produkts mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol zur Tetraacetylverbindung $C_{38}H_{20}O_{11}(C_2H_3O)_4$. Bei Anwendung von Kondensationsmitteln (siehe weiterhin), die stärker als Natriumacetat wirken, kann man aber in dazu geeignete Substanzen noch weit mehr Acetylgruppen einführen.

Andererseits acetylieren natürlich Acetylchlorid sowohl wie Essigsäureanhydrid für sich allein ebenfalls. Die Anzahl der eintretenden Acetylgruppen ist, wie zu erwarten, aber von der angewandten Methode abhängig.

ERWIG und KÖNIGS[2] teilen in der Beziehung folgendes mit: Kocht man Chinasäure mit 7 Teilen Essigsäureanhydrid, so entsteht als Hauptprodukt ein Triacetylchinid. Erhitzt man dieses, oder erhitzt man Chinasäure direkt mit Essigsäureanhydrid im Einschlufsrohr auf 240°, so bildet sich in guter Ausbeute ein isomeres Triacetylchinid. Nach der LIEBERMANNschen Methode erhält man als Hauptprodukt das erst erwähnte Isomere. Kocht man die Säure mit Essigsäureanhydrid und einem Körnchen geschmolzenen Chorzinks, so erhält man fast quantitativ Tetraacetylchinasäure, und erhitzt man endlich, wie es HESSE[3] gethan, Chinasäure mit Essigsäureanhydrid zehn Stunden im Einschlufsrohr auf 170°, so bildet sich ein Gemenge von Triacetylchinid und Tetraacetylchinasäure.

BISCHOFF[4] löste Malanil in Benzol, kochte mit einer molekularen Menge Acetylchlorid am Rückflufskühler und kam so zum Acetäpfelsäureanil.

KILIANI[5] teilt mit, dafs Digitogenin nach der LIEBERMANNschen Methode ein Monoacetylderivat liefert. Zu dem gleichen Produkt gelangt man, wenn man an Stelle

---

[1] *Ann.* 257. 36. — [2] *B.* 22. 1457. — [3] *Ann.* 200. 233.
[4] *B.* 24. 2007. — [5] *B.* 24. 342.

es essigsauren Natriums konzentrierte Schwefelsäure als Kondensationsmittel benutzt, wogegen die Anwendung von Chlorzink zu amorphen Produkten führt.

Die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen aus der Elementaranalyse berechnen zu wollen, macht oft Schwierigkeiten, da die Mono-, Di-, Trisubstitutionsprodukte hochmolekularer Körper nur sehr geringe Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung zeigen. Deshalb verseift man lieber solche Acetylverbindungen und bestimmt die Menge der abgeschiedenen Essigsäure, indem man sie etwa nach Zusatz von Phosphorsäure — Schwefelsäure kann mit der vorhandenen organischen Substanz schweflige Säure liefern — abdestilliert und das Destillat titriert.

Nach Art des Essigsäurerestes kann man auch den der **Ameisensäure** in geeignete Körper einführen. So kamen Fischer und Hepp[1] zum Diformyldiamidophenazin durch mehrstündiges Kochen der Base mit konzentrierter Ameisensäure und trockenem ameisensauren Natrium.

Körper zu **benzoylieren**, um womöglich gut krystallisierende Derivate zu erhalten, hat zuerst Schotten[2] versucht, indem er Benzoylpiperidin aus Piperidin und Benzoylchlorid in Gegenwart der dem entstehenden Quantum Salzsäure äquivalenten Menge Natronlauge bereitete.

Baumann[3] hat dann die Methode systematisch ausgebildet und empfiehlt, etwa nach folgendem Beispiel zu arbeiten: 5 g Traubenzucker, in 15 g Wasser gelöst, wurden mit 210 ccm Natronlauge von 10% vermischt und 30 ccm Benzoylchlorid zugegeben. Nachdem bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid geschüttelt war, hatten sich 13 g Ester (hauptsächlich Tetrabenzoyltraubenzucker) gebildet.

Pechmann[4] löste 20 g Acetessigester in 30 ccm Wasser und 35 ccm 15%iger Natronlauge und schüttelte unter Kühlung mit kaltem Wasser siebenmal mit je 10 g Benzoylchlorid und 30 ccm Natronlauge jedesmal so lange, bis

---

[1] *B.* 23. 842. — [2] *B.* 17. 2545. — [3] *B.* 19. 3219.
[4] *B.* 25. 1045.

der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die Temperatur stieg während der Operation, die etwa eine Stunde in Anspruch nahm, nicht über 25°. Die Untersuchung ergab die Bildung von Benzoylacetessigester und Dibenzoylacetessigester zu etwa gleichen Teilen.

Dagegen ist die Überführung des Glycerins nach dieser Methode ins Benzoat, falls der Gehalt der Flüssigkeit unter 2 % von ihm beträgt, eine so vollkommene, daſs DIEZ[1] darauf eine zuverlässige quantitative Methode zu dessen Bestimmung hat basieren können.

Nach PANORMOW[2] ist zur möglichst vollständigen Benzoylierung der Kohlenhydrate eine stärkere Natronlauge, als die von BAUMANN empfohlene, zu verwenden. Er erhielt bei Anwendung von 6 Teilen Benzoylchlorid und 48 Teilen Natronlauge von 18—20 % auf 1 Teil Kohlenhydrat resp. Alkohol z. B. Pentabenzoyldextrose, Dibenzoylglykogen, Hexabenzoylmannit.

VICTOR MEYER[3] macht darauf aufmerksam, daſs das Benzoylchlorid des Handels oft Chlorbenzoylchlorid enthält, was zur Bildung chlorhaltiger Derivate Veranlassung giebt, und daſs ihm oft, was wegen dessen groſser Reaktionsfähigkeit ebenso störend sein kann, Benzaldehyd[4] beigemengt ist.

KELLER[5] erhitzte Phenylorthophenylenguanidin mit seinem fünffachen Gewicht **Benzoesäureanhydrid** 1½ Stunden auf 130—140°. Nach dem Auskochen mit Sodalösung hinterblieb ein Rückstand, der sich, aus Alkohol umkrystallisiert, als das dibenzoylierte Derivat $C_{13}H_9N_3(C_7H_5O)_2$ erwies.

Die Verwendung des **Benzosulfonchlorids** rührt von HINSBERG[6] her. SCHOTTEN und SCHLÖMANN[7] stellten das Benzosulfonpiperidin $C_5H_{10}N.SO_2C_6H_5$ durch Einwirkung von Benzosulfonchlorid $C_6H_5SO_2Cl$ auf Piperidin in Gegenwart wässeriger Alkalilauge dar. Die Ausbeute an diesem unzersetzt flüchtigen Präparat beträgt 90 % der Theorie.

---

[1] *Z.* 11. 472. — [2] *B.* 24. *R.* 971. — [3] *B.* 24. 4251.
[4] *B.* 25. 209. — [5] *B.* 24. 2502. — [6] *B.* 23. 2962.
[7] *B.* 24. 3689.

So wie hydroxylhaltige Körper durch Einführung
ı Acetyl- oder Benzoylgruppen u. s. w. sich häufig
o in gut krystallisierende Derivate überführen lassen,
geben manche Kohlenwasserstoffe mit ringförmig
bundenen Atomkomplexen z. B. gut krystallisierende Ver-
ndungen mit der **Pikrinsäure**, dem Dinitrochlorbenzol,
m Trinitrochlorbenzol und anderen. So liefert Naphtalin
ne Pikrinsäureverbindung vom Schmelzpunkt 149°,[1] eine
initrochlorbenzolverbindung vom Schmelzpunkt 78°,[2]
ne Trinitrochlorbenzolverbindung vom Schmelzpunkt
5°.[3]

Aufser durch die Analyse lassen sich Krystalle **auf
rystallographischem Wege** identifizieren. Ja, da die
nalysenzahlen für alle Körper, deren summierte Formel
e gleiche ist, auch die gleichen sind, können isomere
s. w. Verbindungen durch nichts sicherer als durch
e krystallographische Untersuchung voneinander unter-
hieden werden. Krystalle, welche für derartige Unter-
ıchungen bestimmt sind, sollen durchaus nicht grofs
in, damit sie sich bequem am Reflexionsgoniometer
festigen lassen, aber sie müssen glatte, gut spiegelnde
lächen und scharfe Kanten besitzen. —

Im Anschlufs an das Vorhergehende mag noch darauf aufmerksam gemacht werden, dafs kalt gesättigte Boraxlösung ein Lösungsmittel namentlich für viele sonst wasserunlösliche Farbstoffe ist. Hat man z. B. Sandelholz mit Wasser ausgekocht, um ihm die Gerbsäure zu entziehen, so zieht die Boraxlösung nachher das Santalin völlig aus, welches aus dieser Lösung durch Schwefelsäure gefällt werden kann. Die Untersuchungen in der Hinsicht rühren von Palm[4] her. Praktisch wichtig ward, dafs, nachdem Fränkel[5] den hohen Desinfektionswert der im Wasser ganz unlöslichen Steinkohlenteerkresole konstatiert hatte, die Beobachtung gemacht wurde, dafs diese in stark alkalischen Seifenlösungen löslich sind, was zur Herstellung von Lysol, Kreolin, Sapokarbol etc, führte. Die Vermeidung des Nachteils der starken Alkalitä· dieser Mittel ist nunmehr auch erreicht, indem es sich herausgestellt hat, dafs die Kresole auch mittelst salicylsauren,

---

[1] J. *B.* 1857. 456. — [2] *B.* 11. 603. — [3] *B.* 8. 378.
[4] *Z. A.* 22. 324. — [5] *Zeitschr. f. Hygiene* 6. 521.

oder besser kresotinsauren Natriums in neutrale wäs
Lösungen zu bringen sind. Das Solveol oder Solutol
eine etwa 25%ige Lösung von Kresolen in einem der b
genannten in Wasser gelösten Salze dar.[1] Das Ganze eri
an das Verhalten mancher anorganischen Salze, löst sich
das im Wasser unlösliche Bleisulfat reichlichst in Nat
acetatlösung.

Dialyse.

Ein sehr wenig benutztes Verfahren um krystall
bare Körper von nicht krystallisierenden (Harzen, Eiv
körpern und ähnlichen) zu trennen, bildet die Di
von GRAHAM.[2]



Fig. 24.

Will man ein Gemisch solcher
stanzen durch Dialyse voneina
scheiden, so bringt man ihre Lö
in ein flaches Gefäſs, dessen B
mit Pergamentpapier oder tieri
Haut überbunden ist. Hierauf
man diesen Dialysator auf einer pas
gewählten Flüssigkeit, welche
in einer gröſseren Schale befindet, schwimmen.
gewisser Zeit, zumal wenn im äuſseren Gefäſs sich
Flüssigkeit befindet, ist fast die Gesammtmenge der krys
sierbaren Körper in diese übergegangen. Als Norm
Verfahrens kann folgendes hingestellt werden:

Man nimmt zur Beschleunigung der Diffusion
Membran recht groſs und bringt die spezifisch schw
Flüssigkeit in den Dialysator, der so im Wasser h
daſs die Membran nicht nach innen hinein ged
wird.

Als Beispiel möge eine zur Gewinnung von Ps
pepton[3] von NEUMEISTER ausgeführte Dialyse mitg
werden. Hühnereiweiſs wurde schwach mit Essig
angesäuert und durch Aufkochen koaguliert; das F
ward mit Ammonsulfat gesättigt, und der durch d
bewirkte Niederschlag abfiltriert und mit gesätt

---

[1] *Deutsche med. Wochenschrift* 18. 841.
[2] *J. Ch.* III. 6 u. 257. — [3] *Z. B.* 27. 372.

Ammonsulfatlösung gehörig ausgewaschen. In kaltem Wasser löste sich die auf diese Art erhaltene Fällung darauf fast vollkommen, und durch mehrtägige Dialyse wurde das ihr anhaftende Sulfat völlig entfernt, ohne daſs wesentliche Mengen der Substanz diffundierten. Die darauf auf dem Wasserbade konzentrierte Lösung lieferte allmählich eine glasige Ausscheidung, und aus der Mutterlauge von dieser lieſs sich durch Alkohol eine Gallerte abscheiden, die die gleichen Eigenschaften wie die Ausscheidung gegenüber den gebräuchlichen Reagentien zeigte; nach seinem Verhalten zu diesen erhielt das so dargestellte Präparat dann eben den Namen Pseudopepton.

Es gelingt auch das Wasser in kolloidalen Lösungen durch organische Flüssigkeiten zu ersetzen, und Graham gewann so Lösungen von Kieselsäure in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Schneider[1] hat jetzt sogar kolloidales Silber in alkoholischer Lösung darzustellen gelehrt.

Höhere Temperatur, sowie öfteres nicht zu starkes Schütteln beschleunigt bei wässerigen Lösungen den Verlauf der Dialyse. Da sich das Verfahren um so mehr verlangsamt, je geringer der Gehalt an diffundierenden Substanzen wird, so ist es gut, den etwaigen wässerigen Inhalt von *A* nach einiger Zeit einzudampfen und neuerdings zu dialysieren.

Molekulargewichtsbestimmungen.

Man führt zur Zeit Molekulargewichtsbestimmungen organischer Körper aus:

a) mittelst der Dampfdichte;
b) mittelst der Raoultschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung;
c) mittelst der Beckmannschen Methode der **Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels und der Lösung der Substanz.**

---

[1] *B.* 25. 1166.

a) Nach dem BOYLE-MARIOTTEschen Gesetz verhalt sich alle Gase gegen Temperatur und Druck gleich. D ist nur verständlich, wenn in gleichen Raumteilen al Gase gleich viel Moleküle vorhanden sind. Folgli findet man das Molekulargewicht aller unzersetzt g förmigen Substanzen, wenn man das spezifische Gewic ihrer Gase mit dem des Wasserstoffgases, als des ei fachsten Körpers, vergleicht. Da aber das specifisc Gewicht des Wasserstoffgases gleich 1 gesetzt wird, se Molekulargewicht aber gleich 2 ist, weil das Molek Wasserstoff aus zwei Atomen H besteht, mufs man, u die Molekulargewichte vergleichen zu können, die g fundenen specifischen Gewichte der Gase mit 2 mult plizieren.

Die spezifischen Gewichte der bei gewöhnlicher Te peratur konstanten Gase findet man durch direkte Wägun mit der also auch zugleich ihr Molekulargewicht festgeste ist. Da wir keine Wagen besitzen, welche heifse mit d Gasen der betreffenden Substanzen gefüllte Gefäfse dire zu wägen gestatten, so mufs für alle bei gewöhnlich Temperatur nicht-gasförmigen Körper, die aber dur Erwärmen in den gasförmigen Zustand übergeführt werd können, die direkte Wägung umgangen werden. Diese Zwecke dienen die Methoden der Dampfdichte, welc das durch Wägung nicht feststellbare spezifische Gewic der Substanzen im Gaszustande durch Rechnung zu find ermöglichen.

Die Anzahl der für diesen Zweck vorgeschlagen Methoden ist sehr grofs. Nachstehend sollen diejenig beschrieben werden, die von VICTOR MEYER,[1] dem v die bequemsten Verfahren verdanken, und dessen Ansicht auf diesem Gebiete jeder als ausschlaggebend betracht wird, empfohlen und betreffs ihrer Anwendung in folg der Art geordnet worden sind.

1. Für Körper, die nicht höher sieden, als ca 26 und welche eine Erhitzung bis auf ca. 30° über ih Siedepunkt ertragen, wird das von VICTOR MEYER

[1] *B.* 15. 2777.

hriebene Quecksilberverdrängungsverfahren angewandt, elches in Rücksicht auf die Genauigkeit der Resultate, e kleine Menge Quecksilber, die es erfordert (ca. 35 ccm), nd die Einfachheit der Operation als bequem und für iesen Zweck am geeignesten erscheint; natürlich vorausesetzt, daſs die Substanzen Quecksilber nicht angreifen. Als Erhitzungsmittel dienen Wasser, Xyol, Anilin, Äthyl- und Amylbenzoat, sowie Diphenylamin.

2. Substanzen, welche bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt flüchtig sind, oder eine Erhitzung über den Siedepunkt nicht ertragen, werden, falls sie nicht höher sieden, als 310°, und auf Quecksilber nicht einwirken, nach der ausgezeichneten Methode von HOFMANN untersucht.

3. Für schwer flüchtige, auf Metalle nicht einwirkende Substanzen, die zwischen 260° und 420° sieden, wird das von VICTOR MEYER beschriebene, auf Verdrängung von WOODscher Legierung beruhende Verfahren angewendet.

4. Zur Bestimmung der Dampfdichte noch höher siedender Körper, sowie aller Substanzen, die auf Metalle einwirken, dient das VICTOR MEYERsche Luftverdrängungsverfahren.

5. In denjenigen Fällen, in denen schwer flüchtige Körper nur bei vermindertem Druck resp. unterhalb ihres wahren Siedepunktes unzersetzt verdampfen, wird man das von ROBERT DEMUTH und VICTOR MEYER[1] angegebene Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern unterhalb ihrer Siedetemperatur benutzen, oder sich etwa des EYKMANschen[2] oder SCHALLschen[3] Verfahrens bedienen.

Ausführung von 1.[4] Die Heizflüssigkeit, von welcher man nicht mehr als 50—60 ccm bedarf, kommt in den dünnwandigen Glaskolben, dessen Kugel ca. 80 ccm faſst, während der Hals bei einer Länge von 750 mm einen Durchmesser von etwa 42 mm hat. Bei oft wieder-

---

[1] *B.* 23. 311. — [2] *B.* 22. 2754. — [3] *B.* 25. 1491. — [4] *B.* 10. 2068.

holter Benutzung dieser Glasmäntel macht sich der Ü
stand geltend, daſs die Kugeln derselben, durch häuf
Erhitzen und Abkühlen empfindlich gemacht, sprin
Zur Vermeidung dessen empfiehlt VICTOR MEYER[1], s
eines guſseisernen Tiegels zu bedienen, dessen Rand e
solche Form erhalten hat, daſs man in denselben, u
Dichtung mit Quecksilber, bequem ein gläsernes R
einstellen kann. Solche Dampfmäntel springen fast
und wenn es geschähe, könnte der gläserne Cylinder o
weiteres durch einen neuen ersetzt werden.

Das aus dünnem Glase gefertigte Gefäſs A, in wel
die zu untersuchende Substanz und das Quecksilber
bracht werden, und welches ca. 35 ccm faſst, ist aus
Zeichnung (Fig. 25) verständlich. Das schmälere Schen
rohr hat eine lichte Weite von 6 mm. Um es in vertik
Stellung in den Dampfmantel einhängen zu können, w
ein dünner Draht in der in der Figur angedeuteten
um dasselbe geschlungen und dieser an einen hakenför
gebogenen starken zweiten Draht gehängt, welcher
einem Stativ befestigt wird. Bei Ausführung der
stimmung wird die Substanz, von welcher einige Ce
gramme genügen, wenn sie flüssig ist, in einem HOFMA
schen Fläschchen, dessen Kapazität, wie es BRÜHL[2]
geschlagen, durch Einbringen von etwas Quecksilber
liebig modifiziert wird, wenn fest, im offenen Eimerc
abgewogen, in den Glasapparat A eingeführt, und
dieser mit der Substanz auf der Tarierwage bis auf D
gramme genau gewogen. Der Glasapparat wird da
mit Quecksilber gefüllt, die Kapillare bei C zugeschmo
und, nachdem er abermals gewogen, an dem Drahtha
in den Kolben eingeführt.

Die Flüssigkeit im Kolben wird nun zum Sie
erhitzt. Dient Wasser zur Heizung, so entweicht
teilweise; höher siedende Substanzen, wie Anilin
kondensieren sich wenige Centimeter über dem Qu
silbergefäſs. Ein Bedecken des Kolbenhalses ist unn
da der Dampf dieser Substanzen weit unter dem E

[1] *B* 19. 1862. — [2] *B*. 9. 1371.

selben vollständig verdichtet wird, so dafs man den
rsuch beliebig lange fortsetzen kann. Sobald längere
it kein Quecksilber mehr ausfliefst, hebt man den
pparat aus dem Kolben und wägt ihn nach dem Er-
lten abermals bis auf Decigramme. Nachdem Barometer-

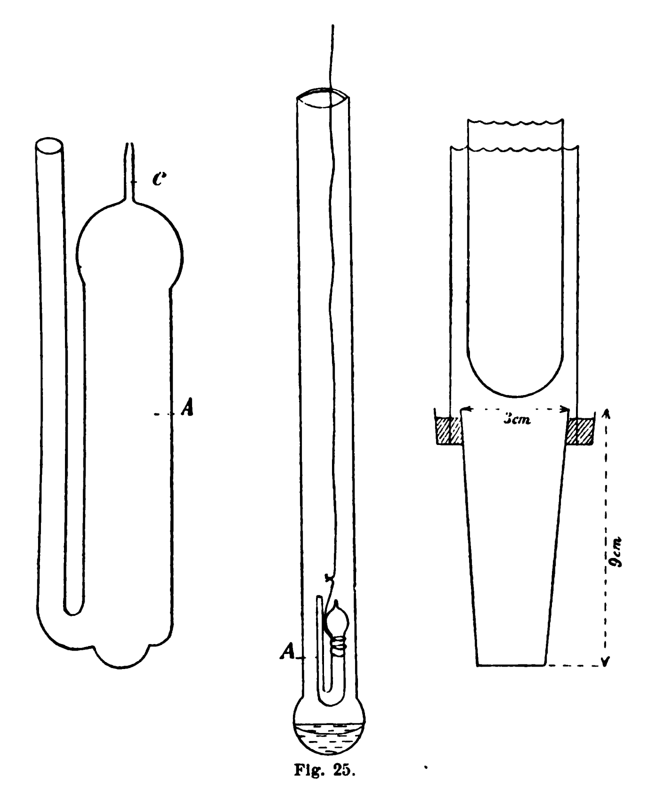


Fig. 25.

and und Anfangstemperatur des Quecksilbers (Zimmer-
mperatur) ermittelt sind, ist noch die wirksame Queck-
bersäule im Schenkelrohr zu messen. Man öffnet zu
esem Zweck die Kapillare bei *C*, bewirkt durch ge-
netes Neigen des Apparates, dafs sich das Schenkelrohr
nz mit Quecksilber füllt, und markiert nun den Stand

des Quecksilbers im weiteren Schenkel durch einen Pu
mit der Schreibfeder. Die Höhendifferenz von dies
Punkte bis zum Ende des schmalen Schenkelrohrs w
bei Zimmertemperatur gemessen und der den Barome
stand angebenden Millimeterzahl zuaddiert. Für
genaue Berechnung ermittelt man auch den Inhalt
Fläschchens, indem man die Menge Quecksilber, wel
es faſst, bis auf die Decigramme wägt. Um das Gl
gefäſs A von neuem benutzen zu können, hat man
für Erhaltung der Kapillare C zu sorgen.

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$d = \frac{S.(1 + 0{,}00366\,T).\,7988000}{(P+p-s)[(a+q)(1.0{,}0000303[T-t]) - r(1+0{,}00018(T-t)](1+0{,}}$$

Es ist hierbei

S = das Gewicht der angewandten Substanz.
T = die Dampftemperatur.
t = die Zimmertemperatur.
P = der auf 0° reduzierte Barometerstand.
p = die wirksame Quecksilbersäule.
s = die Tension der Quecksilberdämpfe bei der Dam
temperatur.
a = das Gewicht der angewandten Menge Quecksil
q = das Gewicht des Quecksilbers, welches das Ein
chen faſst.
r = das Gewicht des nach Beendigung des Versuc
in dem Schenkelapparat bleibenden Quecksilb

13,59 ist das spezifische Gewicht des Quecksilbers
0°, 0,0000303 der Ausdehnungskoeffizient des Gla
0,00018 der des Quecksilbers (bei Temperaturen ü
240° ist der letztere gleich 0,00019 zu setzen).

Die Dampftemperatur braucht beim Versuch ni
festgestellt zu werden, da die Siedepunkte der Heizflüs
keiten bekannt sind. Bei Anwendung von Amylbenz
dampf ist nach Meyer die Dampftemperatur gleich 25
bei Diphenylamindampf gleich 290°. Die Abweich
von den für diese Körper sonst angegebenen Siedepunk
rührt daher, daſs sie bei den Dampfdichtebestimmun
zusammen mit Quecksilber sieden.

Methode von . **Hofmann.**[1] ın füllt eine 1 m lange hre, deren ;nde man vor ıampe zuge- zen hat, mit ;ilber, stülpt ıter Queck- um, so dafs ı der Röhre luftleeren von etwa hat, und be- die Höhe der ;ilbersäule in ›hre über dem l des Queck- in der Wanne ometerstand. ist voraus- , dafs, wie ; Verfahren us verlangt, sowohl wie ;ilber völlig ınd trocken Alsdann man die ab- ›ne Substanz .em kleinen chen — siehe ›rhergehende

Fig. 26.

:. 1. 198 und 9. 1304.
ueeksilber reinigt man am bequemsten durch Destillation ɘeren Raume in dem von Weinhold angegebenen Glas- ɜ, welcher nur wenig Aufsicht erfordert und der stündlich kg liefert.

Verfahren — in die Röhre, und umgiebt diese mit eine Mantel, welcher oben in ein rechtwinkelig abgebogen Rohr endigt. Der Dampf der als Heizflüssigkeit dienende Materialien tritt unten ein (Fig. 26), und was sich kondensiert, läuft in den Siedekolben zurück; etwaige Dämpfe können oben durch das Rohr entweichen. Sobald die Substanz in den gasförmigen Zustand übergeht, drückt sie das Niveau des Quecksilbers herab. Nachdem dieses stationär geworden ist, stellt man das Pendelkathetometer ein und klebt, der Einstellung entsprechend, nach dem Erkalten des Apparates und der Entfernung des Glasmantels, einen Papierstreifen auf die Glasröhre. Man hat auf die Weise das Volum bestimmt, welches der Dampf am Schlusse des Versuches einnahm. Um dieses Volumen in Kubikcentimetern zu wissen, hat man die Röhre nur noch bis zur Marke mit Quecksilber zu füllen und das so erhaltene Quecksilbervolum auf einer Wage, welche noch ein halbes Gramm angiebt, zu wägen. Der Quotient des Gewichtes in Grammen durch das Volumgewicht des Quecksilbers giebt das Volum in Kubikcentimetern.

Die Höhe der Quecksilbersäule über dem Niveau des in der Schale befindlichen Quecksilbers ist bestimmt, und das bei der Temperatur des Heizdampfes festgestellte Volumen wird auf 0° und 760 mm Barometerstand umgerechnet. Dies geschieht nach folgender Formel, welche das spezifische Gewicht des Dampfes auf Wasserstoff gleich 1 berechnet angiebt.

$$D = \frac{760\,(1 + 0{,}00365\,t')\,p}{V.\,0{,}0012934\,.\,B}$$

$$B = \frac{b}{1 + 0{,}00018\,t} - \left(\frac{b'}{1 + 0{,}00018\,t''} + \frac{b''}{1 + 0{,}00018\,t'} + s\right).$$

Es ist hierbei

D = das gesuchte spezifische Gewicht.
V = das Volumen des Dampfes bei t'.
t = die Zimmertemperatur.
t' = die Dampftemperatur.
t'' = die mittlere Temperatur der kalten nicht von Dampf bespülten Quecksilbersäule.

p = das Gewicht der angewandten Substanz.
b = der auf 0° reduzierte Barometerstand.
b' = Höhe der Quecksilbersäule unterhalb des Dampfmantels.
b'' = Höhe der Quecksilbersäule innerhalb des Dampfmantels bei der Versuchstemperatur t'.
s = Spannkraft des Quecksilberdampfes bei der Dampftemperatur.

0,00018 ist der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers.

Spannkraft des Quecksilberdampfes in Millimetern (nach REGNAULT).

Temp.	Spannkr.	Temp.	Spannkr.	Temp.	Spannkr.
100°	0,75	180°	11,00	260°	96,73
120°	1,53	200°	19,90	280°	155,17
140°	3,06	220°	34,70	300°	242,15
160°	5,90	240°	58,82	320°	368,73

Beschreibung des Verfahrens 3, zur Dampfdichtebestimmung bei 444,2° (Siedepunkt des Schwefels) unzersetzt flüchtiger, auf WOODsches Metall nicht einwirkender Substanzen.[1]

Die zu untersuchende Substanz wird in Glaseimerchen, die in Figur 27 in natürlicher Gröſse abgebildet sind, abgewogen. Die Menge der Substanz richtet sich natürlich nach dem erwarteten Molekulargewicht, und werden daher Gefäſschen für Substanzen mit kleinem Molekulargewicht angewandt, welche noch kleiner als die gezeichneten sind, damit das Dampfvolum kleiner, als das der Glaskugel, bleibt. Dieselben sind ein wenig gekrümmt, um sie bequem von A aus in die Kugel einführen zu können.

Zur Einfüllung der Substanz in das zuvor genau gewogene Eimerchen wird dies an einen Platindraht gebunden und in der in einem engen Reagensrohr geschmolzenen Substanz untergetaucht; ein etwa zurückbleibendes Luftbläschen entfernt man leicht durch Bewegen, Erwärmen, oder, wenn nötig, durch Berühren

[1] *B.* 9. 1220.

mit einem kapillaren Glasfaden. Das wieder he gezogene Eimerchen wird nach dem Erstarren der stanz, nachdem es vom Draht abgelöst und mit S abgewischt ist, gewogen. Hat man zu wenig Subs für diese Art der Füllung, so schmilzt man direkt im Eimerchen. Eines Stöpsels bedarf es nicht, da die im Gefäſschen erstarrte Substanz so fest abhäriert, daſs keine Spur derselben verloren geht. Das Gefäſs wird alsdann in die sorgfältig gereinigte und getrocknete Kugelröhre bei *A* eingeführt. Für Flüssigkeiten dienen HOFMANNsche Fläschchen, die eine leichte Krümmung haben.

Fig. 27.

Die Kugelröhre, deren Kapillare bei *B* noch offen ist, wird samt dem die Substanz enthaltenden Eimerchen auf der gröberen Wage bis auf Decigramme gewogen, dann an dem Schenkelrohr *A* in eine, an ein Stativ befestigte Klammer gespannt und mit der WOODschen Legierung gefüllt. Letztere hat man zuvor, wenn zum erstenmal gebraucht wird, einigemal unter Be dann unter Weingeist auszukochen und darauf andau im Wasserbade unter Umrühren und Entfernen

kleinen Menge schaumiger Schlacke zu trocknen. Ist sie schon zu Bestimmungen gebraucht, so wird sie nur mit Weingeist ausgekocht und ebenso getrocknet. Man bewahrt sie in einer mit Ausgufs versehenen Porzellanschale, in der man sie erstarren läfst, im Exsiccator auf. Um sie in die Röhre einzufüllen, wird sie jedesmal zunächst im Wasserbade geschmolzen, dann über einer kleinen Flamme zur vollständigen Entfernung der Feuchtigkeit einige Zeit ziemlich stark (auf ca. 150—180°) erhitzt; hierauf läfst man sie dann bis auf ungefähr 100° erkalten und giefst sie bei A in die Kugelröhre; während des Eingiefsens der ersten Anteile mufs durch Neigen des Stativs diese so gehalten werden, dafs das die Substanz enthaltende Gefäfschen nicht in das Schenkelrohr fällt, sondern in der Kugel bleibt, was nach dem Eingiefsen der ersten Metallmenge von selbst erfolgt. Bei dieser Arbeit bedient Meyer sich, um die gegen 100° warme Schale sicher zu fassen, eines ledernen Handschuhs.

Ein am Substanzgefäfs etwa hängen bleibendes Luftbläschen wird vor der gänzlichen Füllung leicht durch Klopfen und Bewegen in die Höhe getrieben und durch die Kapillare bei B entfernt. Eine dann noch zurückbleibende minimale Spur von Luft hat auf das Resultat einen äufserst geringen Einflufs. Sind der bei A scharf abgeschnittene Schenkel, sowie die Kugel und Kapillare mit dem Metall gefüllt, so schmilzt man die Kapillare zu. Um nun den Apparat mit Metall von genau der Temperatur des siedenden Wassers anzufüllen, hängt man ihn freischwebend vermittelst eines Drahthalters ähnlich dem der Figur 27 (derselbe ist, um ihn bequem aufhängen zu können, am oberen Ende umgebogen, die in der Figur angedeuteten Fäden, die hernach erwähnt werden, sind an demselben nicht vorhanden) in ein Becherglas oder Blechgefäfs mit siedendem Wasser, wodurch bei A einige Tropfen Metall ausgetrieben werden. Nach einigen Minuten zieht man denselben aus dem Wasserbade, entfernt den bei a aufschwimmenden Tropfen, sowie die hervorragende Metallkuppe mit einem Stück Fliefspapier,

trocknet den Apparat mit einem Tuch und wägt ihn abermals bis auf Decigramme genau. Darauf befestigt man ihn an einem in Figur 27 abgebildeten Halter von starkem Eisendraht durch Umschlingen der an demselben festgebundenen, aus dünnem eisernen Klaviersaitendraht bestehenden Fäden in vertikaler Stellung. Alle Operationen gelingen mit Leichtigkeit, und der Apparat ist von einem mit Quecksilber gefüllten nicht zu unterscheiden. Vor dem Wägen erstarrt das Metall im Schenkelrohr; man darf dasselbe aber nicht vollkommen erkalten lassen, da alsdann (nach ca. ³/₄ Stunden) der Apparat bersten würde.

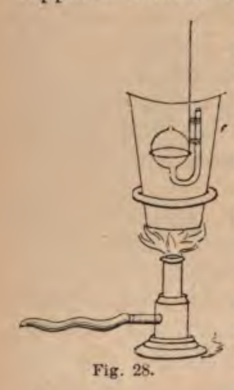


Fig. 28.

Das Erhitzen im Schwefeldampf geschieht in einem gufseisernen Tiegel *c* von ca. 400 ccm Inhalt. In diesem befinden sich ca. 120—130 g Schwefel. Man hängt nun den Apparat so auf, dafs die Glaskugel etwa in der Mitte des Tiegels sich befindet; ein durchbohrter Deckel schliefst den Tiegel, welcher durch einen Vierbrenner erhitzt wird. Kocht der Schwefel, so dringt aus den Fugen ein Dampfstrom, welcher sich zu einer ¹/₂ Fufs langen Stichflamme entzündet. Das Ganze befindet sich deshalb unter einem gut ziehenden Abzuge.

Nach 25 Minuten etwa löscht man die Flamme, hebt den Deckel und zieht das Gefäfs aus dem Tiegel. Sofort markiert man den Spiegel des Metalles in der Kugel durch Berühren derselben mit einem Glasstäbchen, an dessen Spitze man einen Tropfen Siegellack angeschmolzen hat. Es entsteht hierdurch ein bleibender Fleck, welcher nach dem Wägen und Erkalten die Höhe der wirksamen Säule im Schenkelrohr zu bestimmen gestattet. Da das spezifische Gewicht des Metalles bei 444,2° sich zu dem des Quecksilbers wie 2 : 3 verhält, werden die gefundenen Anzahl Millimeter mit ²/₃ multipliziert und zum Barometerstande addiert. Nachdem der Kugelapparat äufserlich

urch leichtes Abreiben mit Fliefspapier gereinigt, wird r wieder auf der gröberen Wage gewogen.

Die Dampfdichte berechnet sich nach folgender Formel:

$$\text{Dichte (bezogen auf Luft} = 1) = \frac{S \,.\, 14146000}{(a - 0{,}036\, b)\,(P + \frac{2}{3} p)}.$$

Es ist hierbei S das Gewicht der angewandten Sub- tanz, b das des angewandten — a das des ausgeflossenen Metalles, P der Barometerstand, p die Länge der das Niveau in der Kugel überragenden Metallsäule; 0,036 ist ler Ausdehnungsverlust der Legierung.

Da Schwefel das Metall nicht angreift, gewinnt man las Ausgeflossene durch Umschmelzen wieder. Die Kugel wird behufs Wiedergewinnung des Metalles zerschlagen. Das Eimerchen wird mit Salpetersäure ausgekocht.

Das Woodsche Metall,[1] dessen sich Meyer bedient, besteht aus 15 Teilen Bi, 8 Teilen Pb, 4 Teilen Sn und 3 Teilen Cd. Es schmilzt schon unter 70°, und kann man mit ihm fast so bequem wie mit Quecksilber arbeiten; auch wird es von den meisten organischen Dämpfen nicht angegriffen und läfst sich, wenn verunreinigt, aufser- ordentlich leicht säubern.

Verfahren 4. Das Victor Meyersche **Luftver- drängungsverfahren.**

Denkt man sich[2] ein Gefäfs von der in der Fig. 29 wiedergegebenen Form mit ungefähr 100 ccm Inhalt durch einen stets bis zu derselben Tiefe einzutreibenden Kautschukpfropfen, an dessen Stelle später ein Hahn getreten ist, verschlossen, in den Dampf einer siedenden Flüssigkeit, oder wenn es sich um sehr hohe Tempera- turen handelt, in ein Metallbad getaucht, so wird nach einiger Zeit der Erhitzung die Temperatur eine konstante werden. Es wird also aus der Abflufsröhre a bei f keine Luft mehr austreten, was leicht daran zu erkennen ist, dafs über der in einer Wanne unter Wasser befindlichen Öffnung f keine Blasen mehr aufsteigen. Wird alsdann über f eine mit Wasser gefüllte graduierte Röhre gestülpt,

[1] *B.* 9. 1217. — [2] *B.* 11. 1867.

bei *d* geöffnet, die abgewogene Substanz hineingeworf[en] und *d* schnell wieder verschlossen, so wird, vorausgeset[zt,] daſs die Temperatur hoch genug ist, die Substanz ve[r]dampfen und eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge bei *f* austreten, die mit der geteilten Röhre gemessen werden kann. Damit das herabfallende Substanzfläschchen den Boden des Luftgefäſses nicht zertrümmere, ist derselbe mit etwas Sand oder Asbest bedeckt. Ist die Menge der Substanz so klein, daſs der Dampf nur den unteren Teil des Gefäſses erfüllt, und geht die Verdampfung sehr schnell vor sich, so wird der durch die Diffusion des Dampfes entstehende Fehler sehr gering werden.

Der spezielle Apparat[1] hat dann folgende Form erhalten. Das Gasentbindungsrohr *a* ist so klein wie möglich gewählt worden. Sein Durchmesser beträgt 1 mm, seine Länge 140 mm. Die Substanzmenge wird so gewählt, daſs ihr Dampf weniger als die Hälfte vom Rauminhalt des Glasapparates *b* einnimmt. Dieser letztere besteht aus einem cylindrischen Gefäſs von ca. 100 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein Glasrohr von 600 mm Länge und 4—6 mm lichter Weite angeschmolzen ist. In einer Höhe von 500 mm ist das enge Gasentbindungsrohr angeschmolzen. Arbeitet man bei Temperaturen bis zu

Fig. 29.

[1] *B.* 11. 2254.

Siedepunkte des Diphenylamins (310°), so wird das Gefäfs in den Glaskolben *c* eingehängt, dessen Kugel etwa 80 ccm fafst, und dessen Hals ca. 520 mm Länge und 40 mm Durchmesser hat, derselbe Erhitzungsmantel also, wie er für das erste Verfahren benutzt wird (siehe dort). Als Heizflüssigkeiten dienen auch hier: Wasser, Xylol, Anilin, Äthylbenzoat, Amylbenzoat und Diphenylamin. LADENBURG verwendete Anisol.[1] Die Körper brauchen übrigens nicht rein zu sein, da beim Kochen unter Rückflufs ja auch Gemische konstante Siedetemperatur annehmen, und der Grad dieser bei der Rechnung nicht in Betracht kommt.

Für Temperaturen über 310° hält man eiserne unten zugeschweifste Röhren (Gasröhren) als Dampfmäntel vorrätig,[2] in welchen etwas Anthracen (Siedepunkt 335°), Antrachinon (Siedepunkt 368°) und Schwefel (Siedepunkt 444°) ein für allemal parat gehalten werden. Für noch höhere Temperatur (518°) dient eine Eisenröhre mit Phosphorpentasulfid[3], welches man, weil es nicht luftbeständig, zweckmäfsig frisch bereitet, indem man roten Phosphor und Schwefel im Verhältnisse von 2 zu 5 Gewichtsteilen zusammenschmilzt und das Produkt ohne Reinigung verwendet.

Für noch höhere Temperaturen, die aber bei organischen Substanzen wohl nicht vorkommen werden, dient ein Bad von geschmolzenem Blei.[4]

Die Ausführung der Dampfdichtebestimmung beginnt damit, das Glasgefäfs *b*, dessen Inhalt nicht bekannt zu sein braucht, in den Dampfmantel einzuführen. Auf dem Boden des Gefäfses hat man, wie bereits erwähnt, etwas Asbest, Sand oder wohl auch Quecksilber gebracht. Das Entbindungsrohr *a* läfst man in einer Wanne unter Wasser münden, die obere Öffnung des Glasapparates trägt als Verschlufs die MAHLMANNsche Fallvorrichtung,[5] welche darin besteht, dafs sich oben im Halse des Apparates,

---

[1] *B.* 21. 762. — [2] *B.* 17. 1335.

[3] Die Verwendung des Phosphorpentasulfids für diesen Zweck rührt von HITTORF (*Pogg. Ann.* 126. 193.) her.

[4] *B.* 11. 2255. — [5] *Z. P.* 1. 157.

wenige Centimeter unter dem Stopfen, ein Glashahn mit sehr weiter Durchbohrung befindet, welche das Eimerchen bequem passieren kann. In den kleinen Raum zwischen Glashahn und Stopfen wird die abgewogene Substanz nach dem Konstantwerden der Temperatur gebracht, und durch Drehung des Hahnes wird bewirkt, daſs sie in das Gefäſs stürzt. Darauf stülpt man sogleich eine bereits in der Wanne parat stehende, mit Wasser gefüllte graduierte Röhre, wie sie für Stickstoffbestimmungen dient, über die Mündung des Entbindungsrohrs. Nach etwa 1/4 Minute verdampft die Substanz und drängt in raschem Strome eine ihrem Dampfvolum entsprechende Luftmenge in die Röhre. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, öffnet man den Stopfen, stellt die Meſsröhre in einen geräumigen, mit Wasser gefüllten Cylinder, so daſs das Niveau innerhalb und auſserhalb des Rohres gleich steht, liest nach einiger Zeit das Luftvolumen ab, notiert Barometerstand und Temperatur des Wassers im Cylinder und hat nun alle Daten zur Berechnung der Dichte, die sich aus der Formel

$$D = S\frac{(1 + 0{,}003665\,t)\,.\,587780}{(B - w)\,.\,V}$$

ergiebt.

Es ist hierbei:

S = Gewicht der angewandten Substanz.
B = der auf 0° reduzierte Barometerstand.
w = Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t.
V = das gemessene Luftvolum.
t = die Temperatur des Zimmers resp. des Wassers im Cylinder.

Das Abwägen der zu untersuchenden Körper geschieht in Eimerchen; feste Substanzen bringt man in die Form von Stäbchen, die man ohne Anwendung eines Gefäſses in den Apparat stürzen läſst. Ihre Bereitung gelingt bei schmelzbaren Substanzen mit groſser Leichtigkeit folgendermaſsen:[1] Man bringt die zu untersuchende Substanz in einem Schälchen zum Schmelzen und saugt

[1] *B* 23. 313.

von der geschmolzenen Masse in einer ca. 2 mm weiten und 6 cm langen Glasröhre so viel auf, daſs dieselbe etwa $^2/_3$ damit gefüllt ist. In der kalten Glasröhre erstarrt die flüssige Masse meist sehr rasch und haftet, wenn gänzlich fest geworden, nur noch an einzelnen Stellen des Glases. Bewegt man nun ein solches Röhrchen über einer kleinen Flamme hin und her, daſs die im Innern befindliche Substanz nur an den Stellen, an welchen sie das Glas berührt, eben zu schmelzen beginnt, so läſst sich mittelst eines Drahtes ohne Schwierigkeit die ganze Masse in Form eines gleich dicken Stäbchens aus der Röhre hinausschieben. Die Anwendung derartiger Stäbchen empfiehlt V. Meyer wegen der überaus groſsen Bequemlichkeit beim Aufbewahren, beim Abwägen und beim Einführen in den Dampfdichtebestimmungsapparat ganz allgemein. Man verwendet höchstens 0,1 g Substanz, damit ihr Dampf sicher weniger als 50 ccm beträgt.

Bei Körpern, auf welche Sauerstoff einwirkt, füllt man das Gefäſs *b* (Figur 29) vor dem Versuche an Stelle der Luft mit trockenem Stickstoff, welchen man mittelst einer Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefäſses reicht, bis zur völligen Verdrängung der Luft einleitet; oder man bedient sich solcher Gefäſse, welche ein in der abgebildeten Art angeschmolzenes Glasrohr[1] tragen, das den Stickstoff vom Boden aus einzuleiten gestattet.

Das Stickgas bereitet Meyer nach dem Gibbs-Böttgerschen Verfahren[2] durch Kochen einer Lösung von 1 Teil Kaliumbichromat, 1 Teil Ammoniumnitrat, 1 Teil käuflichem Natriumnitrit und 3 Teilen Wasser, findet es aber zweckmäſsig, das Gas vor dem Gebrauche durch Leiten über eine Schicht glühenden Kupfers von jeder Spur Sauerstoff zu befreien.

Verfahren 5 von Robert Demuth und Victor Meyer zur Bestimmung der Dampfdichte von Körpern **unterhalb ihrer Siedetemperatur.**[3]

---

[1] *B.* 21. 688.
[2] *Jahresb. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M.* 1876—77. 24.
[3] *B.* 23. 311.

Eine Methode für diesen Zweck, die HOFMANNsche, welche, wo es sich um möglichste Schärfe der Zahlenwerte handelt und die Natur der Substanzen es zuläſst, ihre Überlegenheit über die anderen Methoden stets behaupten wird, ist im Vorhergehenden bereits beschrieben. Seitdem man aber, nachdem V. MEYER sein Gasverdrängungsverfahren bekannt gegeben hat, im Punkte der Bequemlichkeit viel höhere Anforderungen an Dampfdichtebestimmungen stellt, sind Apparate für den Zweck in groſser Zahl ersonnen worden; sie alle ermangeln jedoch des Vorzuges, welchem das ursprüngliche Verfahren seine Verbreitung verdankt, nämlich der Einfachheit.

Im Tageblatt der 62. Naturforscherversammlung zu Heidelberg 1889 finden sich die ersten Mitteilungen über dieses fünfte Verfahren, welches von der Betrachtung ausgeht, daſs bei jeder Dampfdichtebestimmung nach dem Gasverdrängungsverfahren eine Verdünnung des Dampfes mit dem als Sperrflüssigkeit dienenden Gase stattfindet. Diese Verdünnung genügt nun, wenn man für rasche Ausbreitung der in den Apparat geworfenen Substanz auf dem Boden desselben Sorge trägt, um eine ähnliche Wirkung hervorzubringen, wie eine mäſsige Verdünnung mit der Luftpumpe. Arbeitet man in einer Atmosphäre von Luft, so ist die Wirkung keine sehr groſse; wendet man aber den viel rascher diffundierenden Wasserstoff als Sperrflüssigkeit an, so sind die erhaltenen Resultate überraschend.

Äuſserst bequem gestaltet sich das Arbeiten, wenn die zu untersuchenden Körper in Stäbchenform verwandt werden können (siehe das vorhergehende Verfahren). Solche Substanzen breiten sich, weil sie auf dem Boden des Apparates schmelzen, selbst in genügender Weise aus. Bei Flüssigkeiten, die natürlich die Anwendung eines Gefäſschens unerläſslich machen, kann die unbedingt erforderliche rasche Ausbreitung sehr leicht erreicht werden, wenn man die Substanz in Eimerchen aus WOODschem Metall (siehe Seite 95) abwägt, welche nach dem Hinabstürzen in den warmen Teil des Apparates schmelzen und so die sofortige Ausbreitung der Sub-

stanz bewirken. Diese Eimerchen lassen sich, nötigenfalls durch Abfeilen der äuſseren Oberfläche, leicht so dünnwandig herstellen, daſs ein Zerbrechen der Birne beim Hinabstürzen derselben ausgeschlossen ist, wovon man sich vor Ausführung des Versuches zweckmäſsig überzeugt, indem man das leere Eimerchen mehrmals in die später zu benutzende Birne fallen läſst. Bei Anwendung dieser Gefäſschen ist die Untersuchung von Flüssigkeiten ebensoleicht und bequem durchführbar, wie die von festen Körpern. Nur selten, wenn nämlich die Substanz Woodsches Metall angreift, oder wenn die Temperatur des Versuches niedriger liegt, als der Schmelzpunkt des Metalles, ist die Anwendung desselben ausgeschlossen. In solchen Fällen werden gläserne Gefäſschen verwandt. Man muſs dann beim Einführen deren Stöpsel lüften (bei schwerer flüchtigen Flüssigkeiten wird ein solcher überhaupt nicht angewandt) und sogleich nach ihrem Hinabstürzen aus der Fallvorrichtung durch tüchtiges Klopfen an dem Halse der Birne mittelst Zeige- und Mittelfingers das Ausflieſsen der Substanz aus ihnen bewirken. Diese letzteren müssen kurz und weit gewählt werden, so daſs sie sicher am Boden der Birne horizontale Lage annehmen und daher leichtes Ausflieſsen gestatten.

Die Birne soll einen Inhalt von ca. 100 ccm bei einem Durchmesser von 3 cm haben. Ihr Boden, welcher nicht zu dünnwandig sein darf, wird etwas abgeplattet, um eben die Ausbreitung der Substanz und damit die Raschheit der Verdampfung zu befördern. Der Stiel sei nicht über 4—5 mm weit. Die Substanz ist in richtiger Menge gewählt, wenn das verdrängte Gasvolum nicht weniger, aber auch nicht mehr als 9—11 ccm beträgt.

Erwähnt sei noch, daſs es für die hier beschriebene Methode durchaus unzulässig ist, den Boden der Birne, um ein Zertrümmern desselben durch das herabfallende Eimerchen zu verhindern, mit Sand, Asbest u. dergl. zu bedecken, weil dann die Substanz aufgesogen und dadurch die Verdampfung derselben sehr verlangsamt wird. Wo ein Schutz des Bodens passend erschien, haben sich M. und D. kleiner Platinspiralen bedient, welche, auf dem

Boden der Birne befindlich, den gleichen Zweck erfüll
wie Sand oder Asbest. Indessen bedarf es auch die
nicht, sobald man nur möglichst dünnwandige und da
sehr leichte Gefäſschen benutzt. Falls es zulä
erscheint, kann auch der Boden der Birne mit Que
silber bedeckt werden.

Unter diesen Umständen geben also die Substan
bereits beträchtlich unter ihrem Siedepunkt diesel
Dichtewerte, welche bei dem sonst üblichen Erhit
des Dampfes über den Siedepunkt erhalten wer
Xylol gab 40° unter seinem Siedepunkte statt
berechneten Dichte von 3,68 die Zahl 3,73, Napht
35° unter seinem Siedepunkte statt der berechne
Dichte 4,44 die Zahl 4,65. (Diese Zahlen sind
Luft, nicht auf Wasserstoff als Einheit bezogen.)

Die Berechnung der Dichte erfolgt nach der b
Gasverdrängungsverfahren gegebenen Formel.

Sollte man anstatt des HOFMANNschen oder des soe
beschriebenen Verfahrens der Dampfdichte unter
mindertem Druck nach MEYER und DEMUTH ein and
anwenden wollen, so empfehlen sich wie erwähnt
Methoden von SCHALL[1] und von EYCKMAN.[2]

Auſser der Dampfdichte, die also nur für unzers
flüchtige Körper anwendbar ist, besaſsen wir, wenigs
in Deutschland, keine Methode für Molekulargewic
bestimmungen organischer Körper, bis VICTOR MEY
die Aufmerksamkeit auf die einige Jahre vorher
RAOULT[4] veröffentlichte Methode hinlenkte, welche da
beruht, die **Erniedrigung der Erstarrungstempera**
eines Lösungsmittels (Benzol, Eisessig, Phenol u. s.
durch ein bestimmtes Gewicht eines darin aufgelö
Körpers zu messen, und aus dieser Gröſse, welche n
DE COPPET und RAOULT eine Funktion des Moleku
gewichtes der zugesetzten Substanz ist, auf dieses se

---

[1] *B.* 25. 1491. — [2] *B.* 22. 2754. — [3] *B.* 21. 536.
[4] *Ann. Ch. Ph.* (5) 28. 133 (6) 2. 115.

zu schliefsen. Es kommen wohl einige Ausnahmen von dieser Regel vor, in den zahlreichen Fällen ihrer Anwendung hat sie sich aber immer von neuem bewährt, so dafs sie als eine sehr wesentliche Bereicherung der Molekulargewichtsbestimmungsmethoden erachtet wird. Ihre Ausführung gestaltet sich mit am bequemsten in der von EYCKMAN[1] angegebenen Form mit dem von ihm konstruierten Apparat, den er „Depressimeter" nennt. — Um das Thermometer desselben für jede Temperatur benutzen zu können, hat er eine Einrichtung[2] benutzt, welche es gestattet, es für eine beliebige Temperatur direkt bis auf einige Zehntelgrade richtig einzustellen. Dazu ist oben über der Kapillare ein birnförmiges Gefäfs angeschmolzen, in dem sich etwas überschüssiges Quecksilber befindet. Letzteres kann man nach Belieben mit dem Quecksilberfaden der Kapillare vereinigen oder von ihm trennen. Sei der Schmelzpunkt des Lösungsmittels t^0, der Wert in Graden der Erweiterung $a = t'$, und der Punkt der Skala, auf den man das Thermometer einzustellen wünscht $= t''$, so erwärme man das Thermometer in einem Bade von der Temperatur $t + t' + t''$, und klopfe das herausfallende Quecksilber ab. — Die Ausführung einer Bestimmung ist folgende: Nachdem das Thermometer richtig eingestellt und der leere Apparat (Kölbchen + Thermometer) auf der Wage tariert worden ist, wird das Kölbchen mit so viel des geschmolzenen Lösungsmittels beschickt, dafs nach dem Einsetzen des Thermometers dessen Quecksilberbehälter ganz untergetaucht ist und noch etwa 1—2 ccm Raum übrig bleiben für die nachher zu lösende Substanz. Das

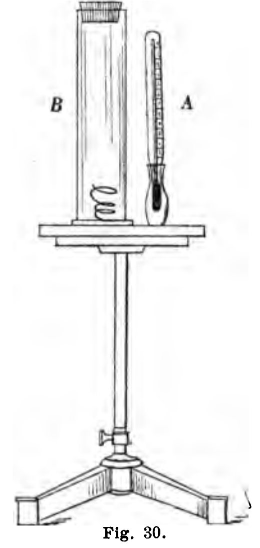


Fig. 30.

---

[1] *Z. P.* 4. 5. [2] *Z. P.* 2. 638.

Ganze wird zur Bestimmung des Gewichts der eingebrachten Substanz nunmehr genau gewogen, und diese sodann mit einer ganz kleinen Flamme wieder zum Schmelzen gebracht (bei leicht schmelzbaren Lösungsmitteln, wie Anethol, Diphenylmethan, durch die Wärme der Hand). Das Schmelzen findet unter wiederholtem Schütteln, zu welchem Zweck das eigentliche Depressimeter A in den Cylinder B gesetzt wird, möglichst vorsichtig statt; erst wenn die Temperatur nicht mehr steigt, wird von neuem erwärmt, damit sie nicht höher wird, als erforderlich, und eine kaum sichtbare Minimalmenge zurückgelassener Kryställchen genüge, um zur rechten Zeit die Krystallbildung einzuleiten. Bei Substanzen, welche eine starke Überschmelzung zeigen, lasse man einzelne oder mehrere Kryställchen sichtbar in der Flüssigkeit schwebend zurück (Benzophenon, Thymol, Anethol, Azobenzol, Choralalkoholat etc.). Fürchtet man, dafs die Erhitzung etwas zu weit getrieben, so dafs sich die einzelnen zurückgelassenen Kryställchen beim weiteren Schütteln auflösen würden, so lasse man den Apparat zunächst in Ruhe, bis die Temperatur auf etwa $^1/_2{}^0$ bis 1^0 über den Gefrierpunkt herabgesunken ist.

Das in den Glascylinder eingesenkte Depressimeter wird nun geschüttelt und nach je 2 bis 4 Schüttelungen mit einer Ruhepause zum Beobachten der Bewegung des Quecksilberfadens abgewechselt. Die Temperatur geht zunächst unter den wahren Gefrierpunkt herab um einen Betrag, der für verschiedene Lösungsmittel wechselt, sodann steigt dieselbe, anfangs langsam, später schneller, zuletzt wieder langsam bis zu einem Maximum. Man kann nun entweder dieses Maximum benutzen, oder auch, sobald nach ein paar Schüttelungen keine sofortige Steigerung um einige Hundertstelgrade mehr eintritt, den Apparat hinstellen. Es tritt dann noch eine weitere Steigerung ein (einige $^1/_{100}$ bis $^1/_{10}$ Grade, je nach Art des Lösungsmittels), deren Maximum sich leicht mit einer Lupe oder was besser, mit einem Kathetometerfernrohr ablesen läfst. Bei dem in $^1/_{20}$ Grade geteilten Thermometer lassen sich so $0{,}005^0$ schätzen, bei einiger Übung sogar

weniger. Es ist erwünscht bei jeder Versuchsreihe möglichst gleiche Bedingungen einzuhalten, das Schütteln in gleichförmiger Weise auszuführen, um dabei eine möglichst konstante Differenz zwischen dem Überschmelzungspunkte und dem Punkte, bis zu welchem das Schütteln fortgesetzt wird, und dem Gefrierpunkte zu erzielen. Nachdem man nun einige Male die Bestimmung des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels wiederholt hat (die erste Bestimmung ist öfter etwas abweichend, und man lasse sie unberücksichtigt), wird zum Einbringen der Substanz das Kölbchen geöffnet, indem man den Hals über der Flamme erhitzt. Man lüftet das Thermometer und streicht das daran herabfliefsende Lösungsmittel am Halse ab. Es gelingt dann leicht, die beiden Schliffflächen, nachdem die Substanz eingefüllt, wieder genügend rein, sogar völlig trocken zu erhalten, ohne dafs dieses einen nachweisbaren Einflufs auf den Gefrierpunkt ausübt. Nunmehr wird wiederum der Gefrierpunkt der Lösung in der angegebenen Art bestimmt. Bei jedem Versuche werden die erwähnten drei Punkte: Überschmelzungspunkt, Punkt, bis zu welchem das Schütteln fortgesetzt wird, und Maximalsteigerung beim Hinstellen notiert. Hierdurch hat man eine gute Kontrolle für den gleichmäfsigen Verlauf der einzelnen Bestimmungen. Findet dann eine abnorm starke oder geringe Überschmelzung statt im Vergleich zu der im Anfang als Norm angenommenen, so wird der Versuch wiederholt, indem man beim Aufschmelzen etwas mehr oder weniger Kryställchen in der Flüssigkeit zurückläfst.

Bestimmungen mit Lösungen von einer Konzentration kleiner als 0,2 Depression entsprechend sind nicht angebracht, weil die Minimalversuchsfehler das Resultat zu sehr beeinflussen; auch mehrere Bestimmungen zwischen 0,2° und 1° Depression können noch für einen Versuchsfehler von $\pm$ 0,005° eine Differenz von mehreren Prozenten veranlassen, so dafs es gut ist, immer mehrere Bestimmungen mit gröfserer Konzentration (0,5° bis mehrere Grade) vorzunehmen. Der Einflufs eines Versuchsfehlers läfst sich dann auf 1 bis 2% herabdrücken.

Im allgemeinen wird man mit der RAOULTschen M thode keine absolut genauen Werte[1] für die Molekula gewichte, sondern nur Näherungswerte erhalten, da d Wert der molekularen Depression für kein Lösungsmitt eine wirklich konstante Gröfse, sondern in allen Fäll gewissen Schwankungen unterworfen ist.

Die mittleren Konstanten für einige häufiger ang wendeten Lösungsmittel sind folgende:

Ameisensäure	27,7	Nitrobenzol	71
Benzol	50	Palmitinsäure	44
Diphenylamin	88	Phenol	76
Eisessig	39	p-Toluidin	51
Naphtalin	69	Thymol	92
Naphtylamin	78	Wasser	18,9

Die Wahl des Lösungsmittels hat vor allem von de Gesichtspunkte aus zu erfolgen, dafs dasselbe chemis auf die Substanz, deren Molekulargewicht bestim werden soll, ohne jede Einwirkung ist. Nach des V fassers Erfahrung ist Phenol, da es bei Zimmertemperat sehr bald wieder erstarrt und ein ausgezeichnetes Lösun vermögen für die verschiedenartigsten organischen Kör besitzt, für Bestimmungen nach RAOULTS Methode b sonders brauchbar. Man erhält mit Steinkohlenteerphe und mit synthetischem Phenol etwas voneinander weichende Zahlen, wohl, weil die Konstante selbst reinsten Karbolsäure nicht mit der des auf synthetisch Wege dargestellten Produktes zusammenfällt.

Das gesuchte Molekulargewicht wird nach der Gleichu

$M = c \cdot \frac{p}{t}$ berechnet.

Hierin bedeutet:

M das gesuchte Molekulargewicht,

c ist die Konstante des gewählten Lösungsmittels,

p ist der Prozentgehalt des Lösungsmittels an gelös Substanz,

t ist die in Graden Celsius ausgedrückte Depression Erstarrungspunktes.

---

[1] Siehe AUWERS. *B.* 21. 708.

Da die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen nach der RAOULTschen Methode sich schneller und bequemer gestaltet, als die einfachste Elementaranalyse, bürgerte sich das Verfahren in den Laboratorien rasch ein. Sind die mit demselben erhaltenen Zahlen auch nicht ganz genau, so genügen sie doch zur sicheren Entscheidung, ob einem Körper einfaches oder doppeltes Molekulargewicht zukommt.

BAUMANN und FROMM[1] konstatierten mit seiner Hülfe, daſs das polymere Thiofurfurol eine Vereinigung von 18 bis 20 Molekülen darstellt, und LELLMANN und ARNOLD[2] meinen, daſs in dem auſsergewöhnlichen Gebilde eines 18gliederigen Ringes aus 12 Kohlenstoff- und 6 Stickstoffatomen, den sie darstellten, der Grund zu suchen sei, daſs dieser Körper dem Gesetze der Molekulardepression, wie sie fanden, nicht mehr gehorcht, während bei dem halb so groſsen Ringe keine Abweichung von diesem Gesetze stattfindet.

Genauere Zahlen als mit dem EYCKMANschen Depressimeter erhält man mit dem von BECKMANN[3] für die Ausführung der Methode angegebenen Apparate, jedoch die nach EYCKMAN erhaltenen Zahlen werden zumeist genügen.

BECKMANN[4] verdanken wir aber eine in ihrer Ausführung noch weit bequemere als die vorhergehende Methode für Molekulargewichtsbestimmungen. Sie beruht auf der Messung der **Siedepunktserhöhung**, die ein Lösungsmittel durch eine in ihm gelöste Substanz erfährt, und hat man bei ihr nur nötig, sechs bis acht Stellen des Thermometers, die sich ohne weiteres — also ohne jedes Schütteln u. s. w. — durch das Sieden der Flüssigkeit allein konstant einstellen, genau abzulesen.

---

[1] *B.* 24. 3595. — [2] *B.* 25. 664. — [3] *Z. P.* 7. 324.
[4] *Z. P.* 4. 543.

Beschreibung des für das Laboratorium geeignetsten Verfahrens.[1]

Einrichtung und Beschickung des Apparates. Als Siedegefäſs dient das abgebildete Kölbchen *A*, das dreifach tubuliert ist und durch dessen Boden zur Vermeidung des Stoſsens ein dicker Platindraht mit Hülfe von Einschmelzglas geführt ist. Man giebt in dasselbe bis etwa zur halben Höhe ein Füllmittel, z. B. Granaten, befestigt mittelst Kork oder Glasschiff in dem weiteren Röhrenansatz das Thermometer so, daſs es die Granaten fast berührt, im mittleren Tubus *b* das Rückfluſsrohr *B* in der Weise, daſs das Dampfloch *d* als der Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untere Ende des Rohres noch etwa 1 cm von den Granaten absteht, damit nicht später durch Aufsteigen von Dampfblasen das Ausflieſsen von Flüssigkeit behindert wird. Weiterhin hat man durch Drehung des Rückfluſsrohres um seine Axe dafür zu sorgen, daſs es weder in unmittelbarer Nähe des Thermometers mündet, noch auch das zum Einbringen von Substanz bestimmte Rohr *C* versperrt.

So vorgerichtet und mit Korken verschlossen, wird der Apparat in ein Becherglas gehängt, bis auf Decigramme oder Centigramme genau tariert und mit so viel Lösungsmittel beschickt, daſs das Thermometergefäſs ganz eingetaucht ist. Die Flüssigkeit wird dann in dem erweiterten Theil des Kölbchens stehen und, wie es für die Erhaltung einer möglichst gleichmäſsigen Konzentration wünschenswert erscheint, das untere Ende des Rückfluſsrohres bedecken. Nachdem auch das Gewicht des eingefüllten Lösungsmittels festgestellt ist, schiebt man um das Kölbchen samt dem unteren Teil der Röhren einen Mantel von Asbestgewebe *M*, welcher den Boden frei läſst, oben aber mit Watte ausgestopft wird, und giebt der Vorrichtung die aus der Zeichnung ersichtliche Auf-

---

[1] Alle beschriebenen und erwähnten Vorrichtungen können durch die Leipziger Firma F. O. R. Götze bezogen werden.

ng an dem durch ein Chlorcalciumrohr geschützten
HLETschen
lkühler. Das
chen ruht auf
Asbestplatte.
fs einer
hmäſsigen Er-
ung und zum
tz der oberen
des Appa-
gegen Hitze
er der Heiz-
e in geringem
ande zur Her-
ng einer
chicht eine
te Asbest-
e angebracht,
he einen Aus-
itt für den
n des Siede-
ses besitzt.
rhitzung.
Wärmequelle
endet man für
htflüchtige
sigkeiten, wie
r und Schwe-
hlenstoff, die
e leuchtende
me, welche
BUNSENbren-
nach entfern-
Brennerröhre
t; für höher
nde Substan-
wie Alkohol,



Fig. 31.
Apparat für die Siedemethode.

ol, Essigsäure, kommt die nicht-leuchtende BUNSEN-
ne zur Anwendung. Eine besonders reichliche Wärme-

zufuhr verlangen wässerige Flüssigkeiten. Behufs besser[e]
Zusammenhaltens der Wärme ersetzt man hier die Hei[z]
platte durch eine flache Asbestschale, auf welche di[e]
Schutzplatte direkt aufgelegt wird.

Wenn auch durch Füllmittel die Siedepunktsbestim
mungen nicht ganz unabhängig von der zugeführte[n]
Wärmemenge werden, so läfst sich doch dieser Nachtei[l]
gegenüber der Asbesthülle dadurch ausgleichen, dafs ma[n]
weniger überschüssige Wärme zuführt und die Flüssigke[it]
nur eben im Sieden erhält. — Die notwendige vorübe[r]
gehende Unterbrechung des Siedens beim Einführen de[r]
zu lösenden Substanz ist ohne Nachteil.

An der Erwärmung des Rückflufsrohres und durc[h]
die Tropfenbildung am Kühler läfst sich der Grad de[s]
Siedens bequem erkennen. Man richtet das Erhitzen i[m]
allgemeinen so ein, dafs zwar das Rückflufsrohr vo[n]
Dämpfen erfüllt ist, diese aber nur in dem Mafse in de[n]
Kühler aufsteigen, dafs je nach der Flüchtigkeit alle [5]
bis 10 bis 15 Sekunden oder noch seltener ein Tropfe[n]
abfällt. Man wird finden, dafs alsdann das Thermomete[r]
im reinen Lösungsmittel und dessen Dampf dieselb[e]
Temperatur anzeigt.

Bei dem besonders schwer zu verdampfenden Wass[er]
erkennt man ein genügendes Erhitzen besser daran, dafs di[e]
mit mangelhaftem Sieden verbundenen kleinen Temperatu[r]
schwankungen aufhören. Die Siedetemperatur ist hie[r]
erreicht, wenn die heifsen Dämpfe in den sichtbaren Te[il]
des Rückflufsrohres aufzusteigen beginnen.[1]

Der SOXHLETsche Metallkühler, welcher beim Arbeite[n]
mit Asbesthülle wegen seiner bei reichlichem Durch
leiten von Wasser intensiven Wirkung Verwendung finde[t]

---

[1] Dafs von dem zur Siedeerleichterung eingeschmolzene[n]
Platindraht aus sich bei stärkerem Erhitzen Sprünge ins Schmel[z]
glas bilden, ist nie beobachtet worden. Auch vom Schmelzgl[as]
nach dem gewöhnlichen Kolbenglas entstehen Risse erst dan[n]
nachdem lange Zeit mit höher siedenden Lösungsmitteln gearbeit[et]
worden ist. Die Dauer der Siedegefäfse wird bedeutend erhöh[t]
wenn man die Umgebung des Platindrahts durch Belegen m[it]
etwas Glaswolle vor einem Ritzen durch das anschlagende Fü[ll]
mittel bewahrt.

sich übrigens auch durch große Handlichkeit und Dauerhaftigkeit sehr empfiehlt, kann hier zumeist durch einen LIEBIGschen Glaskühler ersetzt werden. Dies geschieht in allen Fällen, wo die Dämpfe Metall angreifen würden.

Für die genaue Einstellung der Flammenhöhe ist ein Präzisionsgashahn zwar nicht notwendig, aber äußerst bequem. Der Hahn trägt eine gezahnte Kreisscheibe, welche durch eine Schraube ohne Ende gedreht wird. Natürlich erscheint es wünschenswert, daß während des Versuches die Flammenhöhe sich nicht wesentlich ändert. Dieserhalb wird der Brenner mit Schornstein versehen, etwaige Zugluft durch einen Schirm abgehalten und eine größere Änderung des Gasdruckes vermieden. Mit Rücksicht auf die Zunahme des Druckes in der Leitung am Nachmittag und Abend wird man die Bestimmungen gern vormittags ausführen. Der Einfluß des Gasdrucks läßt sich etwas herabmindern, wenn man durch Zusammenpressen des Zuleitungsschlauches mit einem Quetschhahn den Druck der Leitung zum großen Teil fortnimmt. Besonders beim Arbeiten mit leicht siedenden Lösungsmitteln, wie Äther, genügen diese Vorsichtsmaßregeln.

Große Bequemlichkeit und Vorteile bietet dagegen für schwer siedende Flüssigkeiten die Anwendung eines ELSTERschen Membran-Gasdruckregulators. Die Flamme wird dadurch von den Druckchwankungen in der Hauptleitung, den Zuckungen beim Wechseln der Kammern des Gasmessers, wie auch dem wechselnden Gasverbrauch im Laboratorium unabhängig. Den überschüssigen Druck der Leitung kann man hier durch Verschieben eines Laufgewichtes leicht nach Belieben beseitigen. Auf einen bestimmten Gaskonsum justierte Regulatoren sind natürlich nicht anwendbar.[1]

---

[1] Präzisionshahn und Gasdruckregulator können nach BECKMANN im Laboratorium so vielseitige und wertvolle Dienste leisten, daß deren Anschaffung bei weitem nicht nur für die in Rede stehende Methode gemacht wird.

Siedepunkt des Lösungsmittels. Bei der Beobachtung des Siedepunktes des Lösungsmittels kommt es viel weniger darauf an, die absolute Temperatur kennen zu lernen, als eine sichere Grundlage für die folgende Beobachtung der Siedepunktserhöhung zu gewinnen. Für die Versuche eignet sich deshalb das bereits bei der Gefriermethode beschriebene, bei beliebiger Temperaturhöhe brauchbare Thermometer, dessen Skala mit willkürlicher Bezifferung versehen, und in Fünfzigstel oder Hundertstel genaue Celsiusgrade geteilt ist.

Bekanntlich erhält man leicht kleine Abweichungen in den Angaben eines Thermometers, wenn auf dieselbe Temperatur das eine Mal erwärmt, das andere Mal abgekühlt wird. Aus diesem Grunde empfiehlt es sich die Ablesungen immer nach einem Ansteigen des Quecksilberfadens vorzunehmen. Hat man das Lösungsmittel behufs Zeitersparniss mit grofser Flamme ins Kochen gebracht, so wird durch kurzes Entfernen derselben zunächst etwas unter den Siedepunkt abgekühlt und darauf mit entsprechend verkleinerter Flamme das Sieden wieder hergestellt. Zur weiteren Sicherung der Ablesungen dient das übliche Anklopfen des Thermometers.

Eine Konstanz ist erst erreicht, wenn die Temperatur sich während fünf Minuten nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade ändert, was nach einer Stunde etwa der Fall zu sein pflegt.

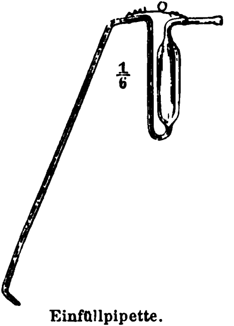
Man achte darauf, dafs das auf dem Kühler angebrachte Chlorcalciumrohr einen Druckausgleich leicht gestattet und nicht etwa durch Anziehen von Feuchtigkeit verstopft ist.

Der Tubus zur Aufnahme des Thermometers soll so lang und weit sein, dafs der ganze sogenannte Stiel des Thermometers von den Dämpfen erwärmt wird. Ein weiter Tubus ist auch für spätere bequeme Entleerung des Füllmittels erwünscht.

Einbringen der Substanz. Die zu untersuchende Lösung wird durch Einführen des betreffenden Körpers durch den Tubus C in das siedende Lösungsmittel hergestellt.

Bei der Verlängerung des Tubus bis über das Niveau der Dämpfe im Kühler ist ein merklicher Verlust an Lösungsmittel beim Öffnen nicht zu fürchten. Am höchsten steigen Wasserdämpfe auf infolge ihrer grofsen Fähigkeit, gegen Luft zu diffundieren und die Wärme zu leiten.

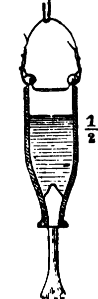
Zum Eintragen von Flüssigkeiten dient die auch bei der Gefriermethode verwendbare, aber mit entsprechend längerer, nicht zu enger Kapillare versehene, in Fig. 32 abgebildete Pipette, welche zur bequemeren Abschätzung der Substanzmenge in Kubikcentimeter geteilt werden kann.



Einfüllpipette.
Fig. 32.

Man füllt sie nach dem Eintauchen der Kapillare in die Flüssigkeit vermittelst Saugens an dem durch ein Chlorcalciumrohr zu schützenden weiteren Ende, tariert, entleert die wünschenswerte Menge in den unteren, mit Dämpfen erfüllten Teil des Tubus *C* durch Einblasen, saugt die Flüssigkeit aus der Kapillare zurück und wägt wieder.

Feste Körper verwendet man zweckmäfsig in Form von Pastillen mit einem Durchmesser von 10—12 mm. Dieselben werden in einer kleinen Maschine durch Zusammenpressen der trockenen Pulver erhalten, oder man verfährt bei unzersetzt schmelzenden Körpern, so wie es Meyer empfohlen (s. S. 98), und führt sie in Stäbchen über.



Ventileimerchen.
Fig. 33.

Flüssige und feste Körper können auch mit Hülfe des abgebildeten Ventileimerchens (Fig. 33) eingeführt werden. Nachdem das Eimerchen auf einem durchbohrten Kork tariert und die Substanz eingewogen ist, hängt man den Platinhenkel an einen langen, am Ende umgebogenen Platindraht, und läfst die Vorrichtung ins Lösungsmittel gleiten. Sobald der Glasstiel das Füllmittel berührt, öffnet sich das Ventil.

Dieses Verfahren findet dann besonders Anwendung, wenn zähflüssige, halbfeste oder aus anderen Gründen für die obige Behandlung nicht geeignete Substanzen vorliegen. Im allgemeinen wird man das Einbringen von Glasfläschchen in das Siedegefäfs aus nachher anzugebenden Gründen gern vermeiden.

Ermittelung der Siedepunktserhöhung. Durch das Eintragen der Substanz und die folgende Auflösung sinkt zunächst die Temperatur, steigt aber alsbald über die frühere Ablesung hinaus, um nach einiger Zeit wieder konstant zu werden. Dauert das Ansteigen länger als wenige Minuten, so ist dies auf langsames Lösen der Substanz zurückzuführen. Die Konstanz wird als erreicht angesehen, wenn binnen 3—4 Minuten der Stand des Thermometers sich nicht oder doch nur um ein paar Tausendstelgrade geändert hat.

Wie bei der Gefriermethode ist es auch hier zweckmäfsig, die Bestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen auszuführen. Nach der ersten Beobachtung wird sofort neue Substanz zugefügt, die Siedeerhöhung bei der neuen Konzentration beobachtet, ein drittes Mal Substanz zugegeben u. s. f. Man beginnt vielleicht mit 0.3 g bis 0.5 g Substanz und 0.1° Erhöhung und steigert, soweit die Substanz reicht oder es überhaupt wünschenswert erscheint.

Ist mehr Substanz eingeführt als sich zu lösen vermag, so folgt auf das Ansteigen des Thermometers vielfach ein langsames Zurückgehen. Aus der zunächst übersättigten Lösung findet eine allmähliche Wiederausscheidung von Substanz statt. In solchem Falle wird man später ungelöste Substanz am Boden des Siedegefäfses unterhalb des Füllmittels angesammelt finden. Das Thermometer giebt die beste Auskunft über alles, was während des Versuches im Innern des Apparates vor sich geht, und ein Einblick in denselben, welcher übrigens durch Einschneiden eines Fensterchens in den Asbestmantel leicht gewonnen werden kann, hat deshalb nicht viel Wert.

Beim Arbeiten mit Ventileimerchen kann die Konzentration nicht wie bei den anderen Verfahren beliebig

gesteigert werden; die in der Flüssigkeit verbleibenden Eimerchen sind der Einführung neuer Substanz bald im Wege.

Auch aus einem anderen Grunde wird man fremde Körper in dem Siedegefäfs nicht unnötig häufen. Mit der Einführung einer jeden Substanz ist eine Zunahme der Flüssigkeitssäule im Siedekölbchen und damit eine Erhöhung des Durchschnittssiedepunktes selbst verbunden. Allerdings sind die daraus entstehenden Fehler zu gering, um für gewöhnlich Berücksichtigung zu verdienen.

Nimmt z. B. eine bei 760 mm Druck siedende Äthersäule um 1 mm zu, so entspricht dies einer Siedeerhöhung von annähernd 0.002°.

Barometerstand. Bei der erreichten kurzen Versuchsdauer kann der Barometerstand unbedenklich als konstant angenommen werden. Ob etwa während einer gröfseren Versuchsreihe merkliche Druckänderungen vorgekommen sind, wird man allerdings gern durch die Beobachtung kontrollieren.

Beendigung des Versuchs. Ist die letzte Temperaturerhöhung abgelesen, so entfernt man die Heizvorrichtung samt Asbestmantel und läfst das Kölbchen am Kühler zunächst in der Luft, später unter Eintauchen in Wasser erkalten. Nach dem Abnehmen vom Kühler wird nun durch eine wie eingangs auszuführende Wägung die der Berechnung zu Grunde zu legende Konzentration bestimmt. Bei korrektem Arbeiten wird das Lösungsmittel nur einige Decigramme weniger als dessen eingewogene Menge betragen.

Die angewandte Substanz kann durch Abdunsten des Lösungsmittels vollkommen wiedergewonnen werden. Um die letzten Reste derselben von dem Füllmittel zu trennen, wird dasselbe in einen Extraktions-Apparat mit ein wenig Lösungsmittel extrahiert.

Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung:

$$M = 100 \cdot c \cdot \frac{g}{G\,(t_1 - t)}.$$

Hierin bedeutet:

M das gesuchte Molekulargewicht.
c die molekulare Siedepunktserhöhung für 100 g Lösungsmittel.
g Gewicht der angewandten Substanz.
G Gewicht des Lösungsmittels.
t Siedepunkt des Lösungsmittels.
t_1 Siedepunkt des Lösungsmittels nach Auflösen der Substanz.

Lösungsmittel	Siedepunkt	Molekulare Erhöhung des Siedepunktes für 100 g Lösungsmittel
Aceton	56,3	16,7
Äthyläther	35,0	21,1
Äthylalkohol	78,3	11,5
Benzol	80,3	26,7
Chloroform	61,2	36,6
Essigsäure	118,1	25,3
Schwefelkohlenstoff	46,2	23,7
Wasser	100,0	5,2

Der im Vorhergehenden beschriebene Apparat kann für Lösungsmittel, welche zwischen 35° und 130° sieden, benutzt werden. Es kann aber auch die Siedemethode für sehr hoch siedende Lösungsmittel bequem anwendbar gemacht werden, wenn man die Aufsentemperatur auf diejenige des siedenden Lösungsmittels erhöht. Einen hierzu geeigneten Apparat hat Beckmann[1] ebenfalls ausführlich beschrieben. Da aber in den vorstehend angegebenen Lösungsmitteln die bei weitem gröfste Zahl der zur Untersuchung kommenden Körper genügend löslich sein wird, soll hier nur auf ihn hingewiesen werden.

Zum Schlufs sei noch bemerkt, dafs noch weitere einfache Methoden der Molekulargewichtsbestimmung vorgeschlagen sind, so eine solche von Will und Bredig,[2] die bei dieser Gelegenheit die Gesamtlitteratur dieses

[1] *Z. P.* 8. 223. — [2] *B.* 22. 1084. u. *B.* 25. 1491.

Gegenstandes zusammengestellt haben. Sie bestimmen mittelst Wägung den Gewichtsverlust einer Lösung der zu untersuchenden Substanz durch einen durch dieselbe unter den nötigen Kautelen geleiteten Luftstrom. Die Lösung befindet sich zu dem Zwecke, die Luft völlig mit dem Dampfe des Lösungsmittels zu sättigen, in einem dem LIEBIGschen nachgebildeten Kugelapparate, welcher statt der unteren drei Kugeln deren neun besitzt. Die erhaltenen Zahlen entsprechen an Genauigkeit etwa denen, die man nach der RAOULTschen Methode in EYCKMANscher Ausführung erhält. Von anderer Seite scheint nach dem Verfahren nicht gearbeitet worden zu sein.

Schmelzpunktsbestimmungen.

Wir verdanken LANDOLT[1] die ersten ausführlichen Untersuchungen über die Methoden der Schmelzpunktsbestimmung, welche sich beziehen auf:

Schmelzen- und Erstarrenlassen gröſserer Mengen mit direkt eingetauchtem Thermometer;

Erhitzen der Substanz in Kapillarröhren verschiedener Form, auch PICCARDscher Röhrchen[2] in Flüssigkeits- oder Luftbädern;

Das LÖWEsche[3] Verfahren, einen mit der Substanz überzogenen Platindraht in einem Quecksilberbade zu erwärmen, bis durch Abschmelzen Kontakt der Metalle entsteht und dadurch ein elektrischer Strom geschlossen wird. Ein dem letzten ähnliches Verfahren hat CHRISTOMANOS[4] beschrieben.

Die Resultate LANDOLTS sind folgende:

Die Methode des Schmelzen- und Erstarrenlassens liefert stets sehr übereinstimmende Zahlen, und sie muſs als die einzige bezeichnet werden, welche zu sicheren Resultaten führt. Hierzu ist aber immer die Anwendung von etwa 20 g des Körpers nötig. Bei Benutzung

---

[1] *Z. P.* 4. 357. — [2] *B.* 8. 687. — [3] *Z. A.* 11. 211.
[4] *B.* 23. 1093.

größerer Quantitäten läßt sich im allgemeinen leichter die Temperatur der Erstarrung als diejenige der Schmelzung ermitteln.

Im Spezialfall verfuhr er folgendermaßen: 18 g pulverförmiges Anthracen wurden in ein 30 mm weites und 175 mm langes Reagensrohr gebracht und letzteres in ein solches von 40 mm Durchmesser eingesetzt. Das Ganze umgab man mit einem beiderseitig offenen Glascylinder, unter welchem sich eine Lampe mit ringförmigem Brenner befand. Die innerste Röhre wurde durch einen Kork geschlossen, durch den das Thermometer und ein Rührer gingen. Letzterer wurde mit der Hand in Bewegung gesetzt, sobald beim Erhitzen des Luftbades das Schmelzen begann. Beginn des Schmelzens bei 196°, bei 197° alles geschmolzen, Beginn des Erstarrens bei 196,2°, aber — ohne daß der Erstarrungspunkt konstant wurde.

Die Schmelzpunktsbestimmungen mittelst der Kapillarröhrchen verschiedener Form können untereinander erheblich abweichen, bisweilen fallen dieselben mit den richtigen Werten zusammen, meistens aber sind die erhaltenen Resultate zu hoch, namentlich bei Anwendung enger Röhrchen.

Die elektrische Methode giebt ebenfalls wenig übereinstimmende und leicht zu hohe Schmelzpunkte.

Für gewöhnlich nimmt man im Laboratorium die Schmelzpunktsbestimmungen nach der Methode 2 in Kapillarröhren vor, schon weil man sie mit minimalen Substanzmengen ausführen kann.

Nach Reissert,[1] der sich mit der Genauigkeit der Methode ausführlich beschäftigt hat, ist der Punkt des beginnenden Schmelzens als eigentlicher Schmelzpunkt anzugeben. Weil die Temperatur innerhalb der Kapillarröhre stets etwas niedriger als an ihren Wänden ist, schmelzen die an der Glaswand haftenden Teilchen etwas früher als die im Innern befindlichen Partien, und die Verflüssigung dieser ersten Anteile liegt eben der wahren

[1] *B.* 23. 2241.

Schmelztemperatur am nächsten. Es empfiehlt sich daher oft, die Kapillare nach dem Füllen der Substanz durch Aufklopfen wieder zu entleeren und nun an den jetzt noch am Glase haftenden Teilchen den Schmelzpunkt zu bestimmen.

Auch soll man nach REISSERT den Nullpunkt der für diese Bestimmungen dienenden Thermometer von Zeit zu Zeit feststellen und die entsprechende Korrektur anbringen. Man muſs sie für den herausragenden Quecksilberfaden nach ihm stets ausführen, da ohne sie, infolge der sehr verschieden groſsen Fehler der Thermometer, Differenzen von mehreren Graden eintreten können. Ist man im Besitz der RIMBACHschen[1] Tabellen, so ist die Anbringung der Korrektur eine äuſserst einfache Operation. Die Korrektion nach KOPP (siehe Seite 17) liefert dagegen nach RIMBACH[2] bei langen Fäden zu niedrige, bei kurzen zu hohe Werte.

Man füllt also in ein dünnwandiges Kapillarröhrchen etwas von der Substanz und befestigt das Röhrchen mittelst eines Gummiringes oder Platindrahtes so am Thermometer, daſs sich die Substanz neben der Kugel desselben befindet.

Das Thermometer hängt man alsdann in ein Reagensglas, das etwa 2 cm hoch mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist oder leer bleibend als Luftbad dient. Das Reagensglas seinerseits taucht in ein Kölbchen, welches ebenfalls Schwefelsäure enthält und als Bad dient. Durch Erwärmen des Kölbchens kommt man schlieſslich an den Punkt, bei dem die Substanz im Kapillarrohr schmilzt, worauf man sofort das Thermometer abliest.

Das Doppelbad, welches für diesen Zweck von GRÄRE[3] zuerst empfohlen ist, sichert eine gleichmäſsige Erhitzung der im Reagensglase befindlichen Luft oder Schwefelsäure. Bringt man das Thermometer mit dem Schmelzröhrchen direkt in die in einem Kölbchen oder Becherglase befindliche Schwefelsäure, so erfolgt trotz Umschüttelns oder Umrührens die Erwärmung zu ungleichmäſsig, als daſs der Schmelzpunkt genau bestimmt werden könnte.

---

[1] *B.* 22. 3072. — [2] *B.* 22. 3075. — [3] *Ann.* 238. 320.

Giebt man in das Reagensglas statt Schwefelsäure Glycerin, so wird der als Klammer dienende Kautschukring auch bei hoch schmelzenden Substanzen wenig Veranlassung zur Braunfärbung der Flüssigkeit geben. Weit besser als mit dem Kautschukring befestigt man aber das Schmelzröhrchen mittelst einer aus Platindraht passend gebogenen Öse am Thermometer.

Manche bedienen sich überhaupt statt der Schwefelsäure des Glycerins als Heizflüssigkeit. Für unter 100° schmelzende Körper wird auch Wasser verwendet und dann für Fette z. B. in der Art verfahren, dafs man ein beiderseits offenes Kapillarrohr in das geschmolzene Fett taucht und das Röhrchen nach dem Erstarren des Fettes in das Wasser, wie angegeben, mit dem Thermometer zugleich eintaucht. Beobachtet man nunmehr den Punkt, bei welchem nach dem Erwärmen das Wasser mit dem geschmolzenen Fett im Kapillarrohr aufsteigt, so fällt die Bestimmung des Schmelzpunkts recht genau aus.

Allgemein wäre noch zu bemerken, dafs erfahrungsgemäfs Verunreinigungen den Schmelzpunkt fast stets in auffallend starkem Mafse herabdrücken. Das Gegenteil ist selten beobachtet; so erwähnt Wallach,[1] dafs unreine Präparate von Kampferderivaten höher schmelzen als die reinen.

Auch zeigen ganze Körperklassen hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte ein bestimmtes Verhalten. So differieren Ortsisomere, die fast den gleichen Schmelzpunkt zeigen, in dem ihrer Acetylderivate zumeist bedeutend, und der Schmelzpunkt der Hydrazone[2] wird nur bei raschem Erhitzen konstant gefunden.

Riban[3] stellte den Schmelzpunkt des Additionsproduktes der Salzsäure mit einem Terpen $C_{10}H_{16}.HCl$, das sehr leicht sein HCl abgiebt, so fest, dafs er ihn in einer mit salzsaurem Gas gefüllten, beiderseits zugeschmolzenen Kapillarröhre bestimmte. Da Chloranil vor dem Schmelzen bereits vollständig sublimiert, füllte Gräbe[4] ein wenig

[1] *B.* 25. 919. — [2] *B.* 23. 1583. — [3] *B. Par.* 24. 14.
[4] *Ann.* 263. 19.

davon in ein Kapillarröhrchen, schmolz dieses ebenfalls zu und konnte den Schmelzpunkt nun zu 290° bestimmen.

Sublimation.

„Die Sublimation organischer Verbindungen ist eine Operation, die zur Reinigung derselben nicht selten in Anwendung gezogen werden mufs. In solchen Fällen hat man gewöhnlich gerade keinen Überflufs an Material, und der Verlustquellen sind schon bei der Reinigung organischer Körper durch Umkrystallisieren, Entfärben u. s. w. so viele, dafs es für die Möglichkeit eines genaueren Studiums solcher Körper von gröfster Wichtigkeit erscheint, diese Verluste auf ein Minimum zu reduzieren. Die zur Sublimation angewandten Apparate entsprechen aber gewöhnlich diesem Postulate durchaus nicht, und die vielen Übelstände derselben sind den Chemikern bekannt genug." So äufserte sich Gorup-Besanez[1] im Jahre 1855 bereits über Sublimationen im Laboratorium, und während die Technik die Frage längst gelöst hat, fehlt es in diesen immer noch an allgemein brauchbaren Sublimationsvorrichtungen. Von diesen scheinen mir die für den **luftverdünnten Raum** berechneten die besten zu sein.

Von Kolbe rührt der Vorschlag her Sublimationen zwischen Uhrgläsern in folgender Art auszuführen: Diese werden aufeinander abgeschliffen, ein passend geschnittenes Stück Filtrierpapier dazwischengelegt und dann durch die von ihm angegebene, aus zwei Messingstreifen bestehende Klammer zusammengehalten. Gorup-Besanez empfiehlt, sie auf einem Luftbade (Fig. 34) zu erhitzen, dessen Temperatur ein Thermometer anzeigt. Die Dämpfe der sublimierenden Substanz werden durch die Papierscheidewand gewissermafsen filtriert und verdichten sich an der Innenwand des oberen möglichst stark gewölbten Uhrglases

[1] *Ann.* 93. 265.

gewöhnlich in prachtvollen Krystallen. Um das Zu-l
werden des oberen Uhrglases zu verhindern, bedeckt
dasselbe zweckmäſsig mit einem gestrickten kleinen I
netz und läſst auf selbiges mit der nötigen Vorsicht tro
weise Äther flieſsen.


Fig. 34.

Die Papierscheidewand
hindert auch ein Zurückfaller
Sublimates in den unteren,
Sublimationsrückstand enthalte
Raum.

Gröſsere Mengen sublimiert
aus einer Retorte. Schon Li
schlug vor, um das Sublimat
Gefahr einer weiteren Zerset
durch zu hohe Temperatur zu
ziehen, sowie zur Erleichterun
Sublimation überhaupt, einer
differenten Gasstrom durch die
zu leiten, und verbessert die
Ausbeute in der That sehr
deutend. So erhielt er, unter
wendung eines Kohlensäurestr
über 80% der theoretisch mögli
Menge an Pyrogallussäure aus
Gallussäure.

Baeyer[2] empfiehlt für sc
zu verflüchtigende Körper folg
Methode: Der Boden eines kl
weiten Becherglases wird mit
Substanz bedeckt. Dann wird ein mit niedrigen F
versehener Glasdreifuſs eingesetzt, auf dem eine die W
berührende Papierscheibe ruht. Am oberen Rande
Glases befindet sich eine gleiche, mit einem Trichte
deckte Scheibe. Durch den Trichterhals wird eine
röhre durch die Filterscheiben hindurch bis fast zum B
des Gefäſses geführt. Auf dem Sandbade wird hi
das Becherglas stark und rasch erhitzt, und währen

---

[1] *Ann.* 101. 49. — [2] *Ann.* 202. 164.

Erhitzens ein starker Kohlensäurestrom durch die Röhre geleitet. Nach beendigter Operation findet man das Sublimat zwischen der ersten und zweiten Papierscheibe und im Innern der Trichterwandung.

Nach SCHÜTZENBERGER sublimiert man so, daſs man die trockene Substanz (höchstens 1 g) in einen breiten 5—6 cm hohen Porzellantiegel bringt, welchen man mit einem runden Stück Filtrierpapier und dann mit seinem Deckel bedeckt. Der Tiegel wird auf dem Sandbade erhitzt. Auch FISCHER[1] bediente sich mit Erfolg dieses Verfahrens.

Auch breitet man wohl die Substanz auf dem Boden eines ERLENMEYERschen Kölbchens gleichmäſsig aus, verschlieſst es lose und taucht es etwa 1 cm tief in ein mit Thermometer versehenes Schwefelsäurebad. Bemerkt man keine Zunahme des Sublimats mehr, so nimmt man das Kölbchen wieder aus dem Bade und sprengt, wenn nötig, zur Trennung des Sublimats vom Rückstand den Boden ab.

TOLLENS[2] sublimierte je 1 g Trimethylenoxyd so, daſs er es in eine Einschluſsröhre gab und die Röhre mittelst Asbest so in die eiserne Röhre eines Erhitzungsapparates packte, daſs der Inhalt (das Trimethylenoxyd) sich innerhalb, das leere Stück dagegen sich auſserhalb befand, worauf er auf 180—185^0 erhitzte.

Sublimationsapparate mit Wasserkühlung sind von BRÜHL und LANDOLT beschrieben worden.

BRÜHLS[3] Apparat, der namentlich für leicht schmelzbare Sublimate geeignet ist, besteht aus einem Dreifuſs, auf welchem eine flache Dose ruht. Diese hat in der Mitte einen zur Aufnahme eines Metalltiegels bestimmten Ausschnitt von der Gestalt eines abgestumpften Kegels, dessen Basis nach unten gerichtet ist und an der Peripherie zwei gegenüberliegende angelötete Schlauchspitzen, vermittelst welcher kaltes Wasser durch das Kästchen geleitet wird. Dieses Kühlgefäſs bedeckt eine mit abgeschliffenem Rande versehene Glasschale. Der Tiegel hat

---

[1] *B.* 22. 357. — [2] *B.* 15. 1830. — [3] *B.* 22. 238.

zweckmäſsig eine längliche Form und sei aus gut leitendem Metall: Kupfer, Platin. Um die Berührung des Sublimats mit Metall zu vermeiden, wird die Dose mit einer in der Mitte passend gelochten Glasplatte bedeckt (im Originale nicht angegeben). Wählt man die Glasschale ziemlich hoch, so kondensiert sich nur wenig an derselben, und fast das ganze Sublimat setzt sich auf den gekühlten Boden.

Der Apparat ist auch für fraktionierte Sublimationen brauchbar.

Hertkorn[1] hat ganz neuerdings ebenfalls einen Sublimationsapparat für Laboratoriumszwecke angegeben.

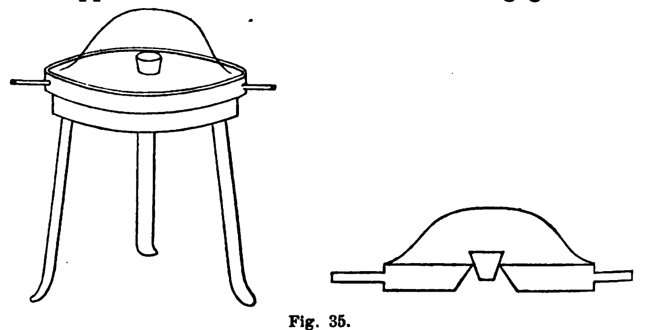


Fig. 35.

Landolts[2] Sublimationsvorrichtung besteht aus einer cirka 150 mm langen und 18 mm weiten, unten geschlossenen Röhre aus dünnem Platinblech, welche oben einen von zwei Glasröhren durchsetzten Stopfen trägt. Durch die längere, tief hineinragende wird kaltes Wasser ein- und durch die andere ausflieſsen gelassen. Beim Eintauchen des Apparates in einen weithalsigen Kolben, in welchem die zu sublimierende Substanz erhitzt wird, setzt sich diese an das Platinrohr an und kann nach dem Herausziehen mit Leichtigkeit von der Oberfläche abgelöst werden.

Bei der Sublimation schwer flüchtiger Körper, welche in einem Platin- oder Porzellantiegel erhitzt werden, ist

[1] *Ch. Z.* 1892. 795. — [2] *B.* 18. 57.

es nötig, den herausragenden Teil der Röhre durch einen Schirm von Blech oder Asbestpappe vor den aufsteigenden Flammengasen zu schützen, da sich sonst beträchtliche Mengen Wasser an ihm kondensieren.

Ein Ersatz der Platinröhre durch ein gläsernes Reagensrohr hat sich nicht bewährt.

Die Sublimation im **luftverdünnten Raume** ist wohl zuerst von SOMMARUGA[1] versucht worden. Nach vergeblichem Bemühen Indigo auf eine der damals üblichen bekannten Arten ohne jede Zersetzung auf diesem Wege zu reinigen, brachte er ihn in Ballons von 70—80 ccm Inhalt und evakuierte diese bis auf 30—40 mm Druck. Nunmehr konnte er, bei direkter Erwärmung des Ballons mit der Gasflamme im Verlauf einer Stunde jede gewünschte Quantität seines Sublimates sammeln.

VOLHARD[2] brachte rohe Brenzschleimsäure zwischen Asbestpfropfen in ein Glasrohr, welches in einem Luftbade erhitzt wurde. Das eine Ende des Rohres stand mit einer Vorlage und der Wasserluftpumpe in Verbindung, während das andere ein mit Quetschhahn versehenes Röhrchen trug, durch welches trockene Luft eintrat. Unter 50—60 mm Druck sublimierte die Säure leicht bei 130—140° in langen weifsen Nadeln.

Ebenso gelang es BOURGEOIS,[3] Harnstoff aus einem auf 120—130° erhitzten Quecksilberbade (welches letztere seiner Giftigkeit halber wenig empfehlenswert erscheint) in der Luftleere mit Leichtigkeit zu sublimieren; Schwefelharnstoff geht aber bei dieser Behandlung in Ammoniumsulfocyanat über.

Trocknen fester Körper und Entwässern von Flüssigkeiten.

Feste Körper trocknet man durch Erwärmen auf höhere Temperatur. Wenn angänglich, bringt man sie,

[1] *Ann.* 195. 305. — [2] *Ann.* 261. 380. — [3] *B. Par.* 3. 7. 46.

speziell für Analysenzwecke, in eine LIEBIGsche Trockenröhre, vor welcher man ein Chlorcalciumrohr anbringt, und erhitzt in dem von LOTHAR MEYER[1] angegebenen Luftbad. Vertragen die Verbindungen das nicht und sollen deshalb bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, so bringt man sie in Exsiccatoren. In diesen bewahrt man auch die in der Wärme getrockneten Substanzen, um das Anziehen von Feuchtigkeit unmöglich zu machen, auf.

Da weit mehr Körper sich durch Belichtung zersetzen, als im allgemeinen angenommen wird, wird es gut sein, auch einen Exsiccator mit dunkler Glasglocke zur Hand zu haben.[2]

Unter die Glocke eines solchen bringt man als wasseranziehende Mittel etwa konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorcalcium, Kalk, Baryumoxyd, Ätzkalistücke, Ätznatronstücke. Verlieren Verbindungen in ihm Kohlensäure, so trocknet man sie in einer Kohlensäure-, verlieren sie Ammoniak, in einer Ammoniakgasatmosphäre, zu welch letzterem Zwecke man einige schwach feuchte Salmiakkrystalle auf das feste Ätzkali wirft.

MÜLLER-ERZBACH[3] hat gefunden, daſs Phosphorsäureanhydrid, konzentrierte Schwefelsäure und entwässertes Kalihydrat in der Anziehung zum Wasser keinen wesentlichen Unterschied zeigen. Ätznatron und Chlorcalcium von geringem Wassergehalt differieren ebenfalls nur wenig darin. Natronhydrat kann aber durch Absperren mit Kalihydrat vollständig entwässert werden, und der Unterschied in der Spannung des Wasserdampfes über dem Anhydrid der Phosphorsäure und fast wasserfreiem Calciumchlorid beträgt nur einen Bruchteil eines Millimeter Quecksilber. Schwefelsäure wirkt jedoch viel schneller als Chlorcalcium.[4]

HEMPEL[5] macht auf den prinzipiellen Fehler der gebräuchlichen, nicht-evakuierten Exsiccatoren aufmerksam,

---

[1] *B.* 22. 879. — [2] *B* 21. 2529. — [3] *B.* 14. 1096.
[4] *Ar.* 1884. 107. — [5] *B.* 23. 3566.

ler darin besteht, daſs die Trockenmittel sich auf dem
Boden der Gefäſse befinden. Da nun feuchte Luft leichter
ls trockene ist, so findet nur ein geringer Austausch der
Gasschichten im Exsiccator statt. Als er dann im Hinblick
uf diese Anschauung das Trockenmittel über dem Aus-
strocknenden anbrachte, verdunstete ein Quantum Wasser
3 Tagen, während ein zweites ebensogroſses bei der
ten Anordnung 9 Tage dazu brauchte. Er hat jetzt auch
ne neue seiner Anforderung entsprechende Exsiccator-
rm[1] beschrieben.

Alles Trocknen wird durch Anwendung von Exsicca-
en beschleunigt, welche einen Tubulus haben, mit
ilfe dessen man die Glocken, nachdem sie hergerichtet,
kuieren kann. Eine geeignete Fettmischung zum
dichten der aufeinander abgeschliffenen Glasflächen
hält man durch Zusammenschmelzen von 3 Teilen
hsenklauenfett mit 1 Teil weiſsem Wachs.

Pflüger[2] teilt mit, daſs gute Wasserstrahlpumpen
i einer Temperatur von 16—20° einen Raum bis auf
mm Quecksilberdruck entleeren. Läſst man alsdann in
s Vaccuum ausgekochte konzentrierte Schwefelsäure
ten, so sinkt der Druck in ihm sehr rasch unter 1 mm
rab, womit bewiesen ist, daſs ein Strahl mit Luft
sättigten Wassers alle Luft, abgesehen von minimalen
uren, aus einem Raume aussaugt.

Man kann auch geringe Mengen von Lösungen, statt sie
zudampfen, unter dem Exsiccator verdunsten lassen, was
rch Warmstellen oder durch Evakuieren desselben be-
hleunigt wird. Es sind auch Exsiccatoren konstruiert,
denen man geradezu die in einer Schale befindliche
üssigkeit zum Sieden bringen und so im luftverdünnten
aume eindunsten kann. Solche haben Anschütz,[3] sowie
ndere und neuerdings Brühl[4] beschrieben. Verfasser
edient sich des folgendermaſsen eingerichteten und leicht
erstellbaren heizbaren Apparates: Die sehr starke Glas-

---

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 1891. 201. — [2] *P. Ar.* 38. 311.
[3] *Ann.* 228. 305. — [4] *B.* 24. 2458.

platte desselben, auf welche eine geräumige Glocke a
geschliffen ist, ist in der Mitte durchlocht. In di
Öffnung kommt ein doppelt durchbohrter Kautsch
stopfen, über welchen auf einem kleineu Dreifuſs e
Porzellanschale gestellt wird. Ein passend starkes Bl
rohr wird durch eine Durchbohrung des Stopfens gefüh
die Porzellanschale von innen mit ihm vollständig a
gelegt — die einzelnen Windungen fixiert man geg
einander mit Draht — und das Bleirohr alsdann durch
zweite Durchbohrung des Stopfens wieder hinausgeleit
In die Porzellanschale schüttet man zur besseren Üb

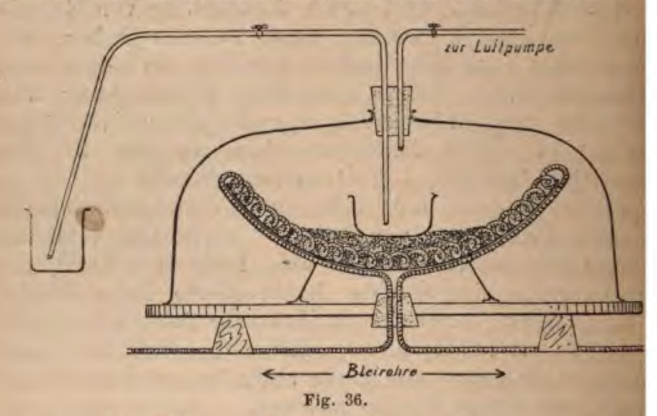


Fig. 36.

tragung der Wärme Kupferpulver, wie es etwa du
Reduktion von Kupferoxyd erhalten wird, und das
wärmen erfolgt durch Durchleiten heiſsen Wassers o
Wasserdampfes durch das Bleirohr. Unter dem Dreif
kann man kleine Schalen mit Schwefelsäure plazier
Die Unterlage zweier Hölzer ermöglicht die wegen
Bleirohrleitungen notwendige Hohlstellung des Ganz

Die Luft wird durch eine in dem Tubus der Glo
befindliche Röhre abgesogen. Ein zweites mit ein
Hahn versehenes Glasrohr taucht in ein nebenstehen
Becherglas. Öffnet man den Hahn, so saugt die Lu
leere die Flüssigkeit an, und kann auf die Art die
Vacuum stehende Schale gefüllt erhalten werden, ol

den Gang des Apparates zu unterbrechen. Letztere Vorrichtung rührt von WALTER[1] her, der ebenfalls Apparate angegeben hat, um Flüssigkeiten in Schalen im luftverdünnten Raum zu verdampfen, die aber komplizierter sind.

Vielleicht ist es bei der angegebenen Einrichtung des Vacuumexsiccators von Vorteil das Rohr, welches zur Luftpumpe führt, durch eine dritte Durchbohrung des unteren Kautschukstopfens zu führen und so die Evakuierung vom Boden aus zu bewerkstelligen, eine Abänderung, die demnächst ausprobiert werden soll.

Will man im Exsiccator Schwefelkohlenstoff, Äther, Chloroform oder Benzol verdunsten lassen, so beschickt man ihn statt mit Schwefelsäure etc., mit Stücken niedrig chmelzenden Paraffins (am besten Rohparaffin). Das 'erdunsten geht, wie LIEBERMANN,[2] von dem die Beobchtung herrührt, angiebt, sehr rasch von statten. Das 'araffin zerfließt, ohne daß seine Absorptionsfähigkeit amit aufhört. Am schnellsten wird Schwefelkohlenstoff, n langsamsten Benzol absorbiert. Die angewandten ösungsmittel können durch Destillation der entstandenen araffinlösung ganz rein wiedergewonnen werden.

Manche Substanzen bereiten beim Trocknen ganz esondere Schwierigkeiten. So teilt SCHMIEDEBERG[3] mit, aſs beim Trocknen der sauren chondroitinschwefelsauren erbindungen und des Chondroitins bei 100° im Vacuum ler bei Normaldruck leicht eine Zersetzung derselben ntritt. Bei einfachem Stehen über Schwefelsäure wird elbst nach Jahr und Tag kein konstantes Gewicht erreicht. ur das Trocknen im Vacuum neben Schwefelsäure bei ewöhnlicher Temperatur führte meistens schließlich zum iele. doch dauerte es bei einzelnen Präparaten mehrere Ionate, bevor die Gewichtsabnahme aufhörte.

Flüssigkeiten entwässert man, indem man in dieselben giebt: Ätzkalk, Baryumoxyd, Bromcalcium, Chlorcalcium,

---

[1] *J. pr. Ch.* 140. 425. — [2] *B.* 12. 1294. — [3] *A. Pth.* 28. 364.

Jodcalcium, Kaliumkarbonat, Kaliumhydroxyd, ko zentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Kaliumbisulf entwässertes Kupfersulfat oder Kaliumferrocyanid, Natriu Natriumhydroxyd,[1] geschmolzenes Natriumsulfat,[2] Calciu nitrat, Siliciumchlorid, Zinkchlorid.[3]

Man wendet für die betreffenden Flüssigkeiten natü lich nur solche Mittel an, die auf dieselben chemis nicht einwirken. Sieden sie hoch, so kann man nac Brühl[4] auch das Wasser durch Durchleiten von Kohle säure durch die erwärmte Flüssigkeit entfernen.

Am häufigsten zum Trocknen gebraucht wird Chlo calcium, und zwar im geschmolzenen Zustande, weil e in diesem nicht porös ist. Es geht aber mit viele Substanzen Doppelverbindungen ein. Zur Alkoholtrocknun ist es im Laboratorium nicht verwendbar, weil e mit diesem ein zu schwer zersetzliches Chlorcalcium alkoholat bildet, welches nur bei der Destillation au kupfernen Retorten wieder völlig zerlegt wird. Propy alkohol[5] bildet mit ihm die Verbindung $CaCl_2 + 3\,C_3H_8$(welche die merkwürdige Eigenschaft hat, sich auf Wass gebracht bis zur Auflösung lebhaft zu bewegen, wiewo dabei kein gasförmiger Körper frei wird. Benzylalkoh löst sogar in der Wärme so viel davon, dafs beim Erkalte das Ganze krystallinisch erstarrt,[6] und Lieben[7] giebt a dafs sich auch die fetten Säuren mit ihm krystallinis verbinden. Auch mit vielen Estern geht es Verbindunge ein; man kennt z. B. einen Chlorcalciumessigester un einen Chlorcalciumglukonsäureester von der Formel C_6H $O_7 . C_2H_5 + CaCl_2$.

Auch nimmt es nicht aus allen Flüssigkeiten d letzten Spuren von Feuchtigkeit heraus. Ist dieses z. I für genaue Siedepunktsbestimmungen von Wichtigkeit, wendet man Natrium (bei Kohlenwasserstoffen), Phospho pentoxyd oder konzentrierte Schwefelsäure an.

Calciumnitrat dient fast nur zum Trocknen empfin licher Nitrokörper, sowie zum Trocknen von Dämpf

[1] *B.* 25. 145. — [2] *Ann.* 256. 29. — [3] *B.* 24. 1019.
[4] *B.* 24. 3391. — [5] *B.* 23. 181. — [6] *B.* 14. 2395.
[7] *M. Ch.* 1. 919.

der salpetrigen Säure,[1] Jodcalcium zum Trocknen der Jodwasserstoffsäure.[2]

Mittelst Chlorsilicium befreite LADENBURG[3] einmal Essigester von den letzten Spuren von Alkohol und Wasser, und FRIEDEL und CRAFTS[4] konstatierten, daſs Kieselsäureester mit wasserhaltigem Alkohol auf 100° erhitzt, letzteren in absoluten verwandelt. Chlorzink diente HARTMANN[5] zum Trocknen von Petroleum.

WERTHEIM[6] trocknete Flüssigkeiten mit glasiger Phosphorsäure.

Öfters ist das Trocknen ätherischer Lösungen dem des darin Gelösten, nachdem es als solches abgeschieden ist, vorzuziehen. So löste LIEBERMANN[7] Hygrin in absolutem Äther und versetzte die Lösung mit festem Stangenkali, um die Base völlig wasserfrei und zugleich auch frei von etwaiger aus der Luft angezogener Kohlensäure zu erhalten.

Man kommt häufig in die Lage **absoluten Alkohol** und **absoluten Äther** herstellen zu müssen — neuerdings nennen einige den ersteren Eitelalkohol — und verfährt in diesen Spezialfällen folgendermaſsen:

1. Man läſst den Alkohol etwa zwei Tage[8] mit viel Ätzkalk[9] in der Kälte stehen und destilliert ihn ab. In diesem Falle zerfällt der Kalk scheinbar wenig, der übergehende Alkohol ist aber unter Fortlassung der ersten und letzten Anteile des Destillats[10] so sehr von Wasser

[1] Sollte man in die Lage kommen, aus einem Gemisch von Gasen Chlor entfernen zu müssen, so leitet man es über erwärmtes Antimon; sollte es nötig sein Schwefelkohlenstoffdampf abzuscheiden, so kann dies durch Durchleiten durch eine mit Kautschuk gefüllte Röhre erreicht werden (*Than. Ann. Suppl.* 5. 236.).
[2] *Cr.* 112. 717. — [3] *B.* 3. 305. — [4] *Ann. Ch. Ph.* 4. 9. 5.
[5] *B.* 24. 1019. — [6] *Ann.* 127. 79. — [7] *B.* 22. 676.
[8] *Z. Ch.* 1865. 260. — [9] *Soubeiran Ann.* 30. 356.
[10] Die Fortlassung der ersten Anteile ist an und für sich verständlich; auch muſs sie erfolgen, weil, wie SOUBEIRAN (*Ann.* 30. 360) bereits gezeigt hat, selbst aus fast absolutem Alkohol zuerst ein wasserreicheres Produkt überdestilliert, und auf die letzten muſs man verzichten, weil, wie MENDELEJEFF nachgewiesen hat (*Z. Ch.* 1865. 210), bei der erhöhten Temperatur der absolute Alkohol schlieſslich wiederum dem Kalkhydrat Wasser entzieht.

befreit, dafs Kaliumpermanganat ihn nicht mehr rot, sondern kaum mehr bräunlich färbt.

2. Man erhitzt den käuflichen Alkohol mit Ätzkalk, dessen Stücke den Spiegel des Alkohols überragen müssen, auf dem Wasserbade, während einer halben bis einer Stunde unter Rückflufs zum Sieden; alsdann kehrt man den Kühler um und destilliert den nunmehr absoluten Alkohol ab. Hierbei zerfällt der Kalk bei der Hydratbildung zu Pulver, und die damit plötzlich frei werdende Wärme pflegt ein solches Aufkochen des Alkohols zu veranlassen, dafs er teilweise aus dem Kühler geschleudert wird, wenn das Gefäfs zu reichlich mit ihm gefüllt ist.

Enthält der Alkohol mehr als 5% Wasser, so mufs man ihn zwei- oder mehrmals derselben Behandlung unterwerfen.[1] Ist er sehr wasserhaltig, so füllt man bei der ersten Kochung den Alkohol nur zur Hälfte mit Kalk, weil sonst das Gefäfs durch dessen rasche Hydratisierung auseinander getrieben werden kann.

Ganz vorzüglich eignet sich auch zur Darstellung des absoluten Alkohols der Ätzbaryt,[2] sobald nämlich die überstehende Flüssigkeit gelb geworden, hat der Alkohol die letzten Anteile Wasser verloren. Man erhält Ätzbaryt durch Zersetzen des salpetersauren Salzes bei **allmählich** gesteigerter Hitze.

Natrium und Natriumamalgam eignen sich nicht zum Entwässern, weil die Destillate sich nach Mendelejeff[3] als natrium- und quecksilberhaltig erweisen.

Setzt man dem meist verwendeten Kalk eine kleine Menge Ätzbaryt zu, so kann man an der eintretenden Gelbfärbung schon beim Stehen in der Kälte erkennen, dafs der Punkt der völligen Entwässerung des Alkohols eingetreten ist.

Schon Raimundus Lullus hat Alkohol mit Pottasche zu entwässern gesucht, ein Mittel, das aber für Alkohole zu schwach ist. So hat Tornöe[4] gezeigt, dafs wässeriger Allylalkohol, der so lange mit geglühter Pottasche in

---

[1] *Ann.* 160. 249. — [2] *J. B.* 1862. 392. — [3] *Z. Ch.* 1865. 260. — [4] *B.* 24. 2671.

'ung ist, bis ihm diese kein Wasser mehr entzieht, ıoch verhältnismäſsig reichlich von ihm enthält.

e Menge Kalk, welche zur Entwässerung von ɔl in die Glaskolben gegeben werden muſs, ist nach .bdestillieren des absolut gewordenen infolge Zerfalls ungsgemäſs so schwer aus diesen wieder zu ent-, daſs der gröſste Teil von ihnen hierbei zerbricht. sser vermeidet dieses in folgender Weise im Anschluſs Untersuchungen von SQUIBBS,[1] nach sich Alkohol nach keiner Methode boratorium so völlig entwässern läſst, s im groſsen erreicht wird, wo er ım durch gebrannten Kalk in der filtriert. Ein so hergestellter Alhat nach SQU. ein geringeres spezi- Gewicht, als es jemals nach einer ən Methode erhalten werden konnte. .n cylindrisches mehr hohes als weites von ca. 20 l Inhalt, das unten mit Hahn versehen ist, enthält einen sieb-.urchlöcherten Einsatz von fast gleicher wie der Cylinder. In der Mitte des tzes ist noch ein Rohr fast von der Höhe pparates befestigt. Nachdem er mit lk gefüllt, wird auf diesen so viel ıol, als Platz hat, gegossen, den man 10—14 Tagen durch den unteren als absolut abzapft. Derselbe Kalk



Fig. 37.

zu 3—4 Operationen dienen, indem jedesmal von der etwas zusammensinkt, nachgefüllt wird. Den . Kalkschlamm, der den Hahn verstopft, stöſst man st eines durch das Mittelrohr geführten Drahtes ter. Der ganze Apparat wird an der Wand auf-ıgt. Am besten hält man ihn stets mit Kalk und hol gefüllt; die Entleerung des verbrauchten Kalkes

---

[1] Z. A. 1887. 94.

wird durch Herausheben des Einsatzes, der zu dem Zwecke mit einem Handgriff versehen ist, bewirkt.

Alkohol löst bekanntlich aufserordentlich wenig Kalk. SMITH[1] giebt an, dafs 50 ccm vom Kalkbodensatz abgeheberter Alkohol nach dem Filtrieren weniger als 0,005 g Rückstand lassen, so dafs Filtrieren des auf obige Art dargestellten Alkohols zu seiner Reinigung für viele Zwecke genügen wird; destilliert man ihn, so zeigt er über 99,9%.

Im Anschlufs daran mag bemerkt werden, dafs selbst derartig getrockneter Alkohol, auch wenn er frei von Wasser, deswegen doch nicht absolut rein ist, da sich mit ihm hergestellte alkoholische Kalilauge allmählich braun färbt, während gut gereinigter Alkohol diese Eigenschaft nicht hat. Nach WALLER[2] kommt man zu diesem folgender Art: Man schüttelt den zu reinigenden absoluten Alkohol mit gepulvertem Kaliumpermanganat, bis er eine deutliche Färbung annimmt, und läfst einige Stunden stehen, bis sich das Permanganat zersetzt und braunes Manganoxyd abgeschieden hat. Hierauf wird ein wenig gefälltes Calciumkarbonat zugegeben, und er aus einem mit einer HEMPELschen Röhre versehenen Kolben so destilliert, dafs etwa 50 ccm in 20 Minuten übergehen. Von dem Destillat kocht man wiederholt 10 ccm mit 1 ccm starker sirupöser Kalilauge und läfst sodann 20 Minuten stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr ein, so wird der weiter übergehende Alkohol zum Gebrauche aufgefangen, wobei man indes nicht bis zur völligen Trockne destilliert.

Der so gereinigte Alkohol ist völlig neutral und als Lösungsmittel für kaustische Alkalien oder Silbernitrat sehr geeignet. Die Lösungen bleiben selbst nach dem Kochen oder unbegrenzt langem Stehen so farblos wie destilliertes Wasser, wie des Verfassers Versuche bestätigen.

Nach VINCENT und DELACHANEL[3] ist der oben erwähnte Ätzbaryt nicht für das Entwässern aller Alkohole geeignet. Allylalkohol giebt damit die Verbindung

---

[1] *Ar.* 1876. 356. — [2] *Ch. Z.* 1890. 23. — [3] *Cr.* 90. 1360.

C_3H_6O . BaO. Hübner und Lellmann verfuhren des-
ılb so, dafs sie diesen mit dem drei- bis vierfachen
olumen Chloroform verdünnten und nunmehr mit
hlorcalcium trockneten.

Absoluten Äther erhält man aus dem käuflichen so,
afs man letzteren, nachdem, wenn nötig, durch Waschen
ait Wasser der Alkohol entfernt ist, mit Chlorcalcium
der Phosphorpentoxyd entwässert und nach dieser Be-
ıandlung noch einige Zeit mit Natrium am Rückflufs-
ühler kocht. Nach Squibbs[1] wird Äther auch durch
vochenlanges Stehen mit Chlorcalcium wasserfrei.

Einen etwaigen Wassergehalt erkennt man an der
Trübung, die eintritt, wenn man ihn mit dem gleichen
Volum Schwefelkohlenstoff mischt, einen Alkoholgehalt
laran, dafs er sich beim Schütteln mit Anilinviolett
ärbt, was von diesem freier Äther nicht thut.

---

[1] *B.* 18. *R.* 177.

Spezieller Teil.

Bromieren.

Man bromiert in den meisten Fällen mit **Brom** sich oder bei Gegenwart von **Bromüberträgern.**

Außerdem aber auch mit **Bromwasserstoff,**[1] B phosphor, Bromkalk, **Bromkupfer** und unterbromigsa Kalium.

---

[1] Die Darstellung von Bromwasserstoff wird man ent nach RECOURA (*Cr.* 110. 784) ausführen. — Er empfiehlt h die schon lange bekannte Einwirkung des Schwefelwasserstof wässeriges Brom, die unter Bromwasserstoffentwickelung vo geht. Man leitet das Schwefelwasserstoffgas in einem hohe fäße durch Brom, welches mit Wasser oder besser Bromwasse überschichtet ist. Nachdem das Wasser vollständig gesättig beginnt eine regelmäßige Entwickelung von Bromwasserst welches durch eine Bromwasserstoff- oder Bromkaliumlösung ein wenig roter Phosphor zugefügt wird, gewaschen wird. FILETI und CROSA (*Gazz. chim.* 21. 64) läßt man besser das I wasserstoffgas durch einen Absorptionsturm streichen, der mit e mit HBr. befeuchteten Gemische von Asbest und rotem Phosph schickt ist. Nach einer dieser Methoden wird es also vo mitgerissenen Bromdämpfen befreit. Schwefelwasserstoff ist selbst bei schnellem Einleiten dieses Gases nicht beigemisc oder nach FEIT und KUBIERSCHKY (*B.* 25. *R.* 411.). Nach i erhält man die Bromwasserstoffsäure so, daß man 100 g Ka bromid in 150 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,41 a und diese Lösung destilliert, bis das Thermometer 200° Die in fast theoretischer Ausbeute erhaltene Säure ist so gu bromfrei, enthält aber eine Spur Schwefelsäure. Fraktio Destillation führt zu einer konstant bei 126° siedenden Po vom spez. Gew. 1,49 entsprechend 48 % HBr. 150 g Bromids geben etwa 200 g der Säure. Aus ihr erhält man s gasförmigen Zustande, indem man die Flüssigkeit mit trock Calciumbromid versetzt und erwärmt.

Das käufliche **Brom** ist niemals rein. Nach REI-ANN[1] enthält es bis zu 10% fremde Bestandteile, amentlich Bromoform.[2]

GESSNER[3] befreit es von seinem Chlorgehalt durch riederholtes tüchtiges Schütteln mit destilliertem Wasser, vorauf er es mit konzentrierter Schwefelsäure unter Beseitigung der zuerst übergegangenen Teile destilliert.

Man befreit Brom von dem in ihm enthaltenen Bromwasserstoff durch Destillation über durch Fällung gewonnenes Mangansuperoxyd oder Quecksilberoxyd[4] und trocknet es durch Schütteln mit Schwefelsäure oder Zugabe von Phosphorpentoxyd. Stellt man aber noch weitere Ansprüche an seine Reinheit, so kann man sich etwa des STASschen Verfahrens[5] bedienen, welches ohne grofse Mühe es leicht kiloweise chemisch rein herzustellen erlaubt.

Trockenes Brom wirkt übrigens viel schwächer als feuchtes, was aus THOMSENS Bestimmungen[6] leicht erklärlich ist, aus denen folgt, dafs die Affinität zwischen Brom und Wasserstoff im trockenen Zustande = 8440°, in Gegenwart von Wasser dagegen = 28376° ist. So teilen denn auch ZINCKE und KEGEL[7] mit, dafs reines trockenes Brom auf Hexachlortriketon selbst bei längerem Erhitzen auf 100° nicht reagiert; läfst man es aber in Gegenwart von Wasser wirken, so macht sich sofort Kohlensäureentwickelung bemerkbar, und nach der Gleichung

$$C_6Cl_6O_3 + 2\,Br_2 + H_2O = C_5Cl_6Br_2O_2 + CO_2 + 2\,HBr$$

erhält man Hexachlordibromacetylaceton.[8]

---

[1] *B.* 8. 792. — [2] *Ann.* 95. 211. — [3] *B.* 9. 1507.

[4] *B.* 13. 1338.

[5] STAS. *Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen* etc., übersetzt von ARONSTEIN. Leipzig 1867. S. 161.

[6] *B.* 5. 770. — [7] *B.* 23. 235.

[8] Als weiterer Beweis, wie notwendig die Gegenwart von Wasser bei Einwirkung auf organische Körper öfter ist, sei noch angeführt, dafs nach NEF (*B.* 25. 367) Natrium auf eine absolut ätherische Lösung von Phtalsäure, Bernsteinsäure u. s. w. nicht einwirkt, und ähnlich verhält es sich nach BRÜHL bei völliger Abwesenheit von Wasser gegen manche Alkohole wie Menthol, Borneol.

Man läfst zum Zwecke der Bromierung erstens Brom direkt auf die zu bromierenden Körper wirken und verdampft hernach den etwaigen Überschufs auf dem Wasserbade. Während jedoch meist Verdünnungsmittel angewendet werden, löste[1] JACOBSEN z. B. Metatoluylsäure direkt in viel überschüssigem Brom, dunstete nach 12 Stunden dessen Überschufs ab, brachte den Rückstand mit Calciumkarbonat in Lösung und erhielt durch Ausfällen mit Salzsäure 2 Monobrommetatoluylsäuren.

Furil wird in Chloroformlösung selbst beim Kochen von Chlor oder Brom nicht angegriffen; als FISCHER[2] dagegen 1 Teil Furil in etwa 40 Teilen gut gekühltem Brom löste, erhielt er ein Additionsprodukt von der Formel $C_{10}H_6Br_8O_4$.

PAAL[3] trug Phenylmethylfurfuran in überschüssiges Brom ein, dessen Temperatur so niedrig gehalten wurde, dafs stets ein Teil desselben gefroren blieb. Nachdem das Reaktionsprodukt durch Stehen an der Luft alsdann vom Brom und Bromwasserstoff befreit war, erwies es sich nach dem Umkrystallisieren als Bromphenylmethylfurfurantetrabromid $C_{11}H_9Br_5O$.

Da Brom bereits bei 58° siedet, wird man häufig in die Lage kommen, mit demselben in Einschlufsröhren zu arbeiten. Auch verdünnt man es wohl für diesen Zweck (siehe weiterhin). So erhitzte BISCHOFF[4] 36 g Äthylbernsteinsäureanhydrid mit 40 g Chloroform und 46 g Brom in solchen Röhren 5 Stunden auf 130—140°, nach welcher Zeit die Farbe des Broms verschwunden war. Hierauf wurde der Bromwasserstoff im Vacuum weggesogen und das Chloroform aus dem Wasserbade abdestilliert. Zurückblieb das Bromäthylbernsteinsäureanhydrid.

Sein Vereinigungsbestreben ist aber öfters so grofs, dafs man es in manchen Fällen zu hoch erhitzten Körpern fliefsen lassen kann, mit welchen es sich rascher verbindet, als seine Verflüchtigung eintritt. So liefs e

[1] *B.* 14. 2351. — [2] *B.* 13. 1338. — [3] *B.* 17. 2760.
[4] *B.* 24. 2016.

Greiff[1] in auf 170° erhitztes Orthonitrotoluol eintröpfeln. Unter lebhafter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure trat eine Reaktion ein, welche so viel Wärme erzeugte, dafs der Prozefs bei Anwendung von 200 g Material keine weitere äufsere Wärmezufuhr erforderte. Nachdem in dieser Weise 2 Atome Brom eingetragen waren, wurde die Operation unterbrochen, und die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Schmelze mit kohlensaurem Natrium behandelt. Säuren schieden hernach aus dieser Lösung die durch Umlagerung entstandene Dibromanthranilsäure ab. Auch Reimer erzielte, als er Benzylcyanid im Kolben auf 170° erhitzte und Brom langsam zugab, eine heftige Einwirkung, indem sich nach der Gleichung

$$2\,C_6H_5\,.\,CH_2\,.\,CN + 2\,Br_2 = 4\,HBr + \begin{matrix} C_6H_5 - C - CN \\ \| \\ C_6H_5 - C - CN \end{matrix}$$

Dicyanstilben bildete, und Bischoff[2] schmolz 15 g Äthylbernsteinsäure in einem Kölbchen und liefs unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 200° aus einem Kapillartrichter 16 g Brom zwecks erfolgreicher Bromierung zufliefsen.

Eine sehr gemilderte Form der Einwirkung des Broms ist seine Verwendung in Dampfform. Man bringt zu dem Zweck die zu bromierende Substanz neben das Brom unter eine Glasglocke. Diese Methode ist von Péligot[3] für die Darstellung der Brombenzoesäure bereits im Jahre 1836 verwendet worden, weil die direkte Einwirkung des Broms auf trockenes benzoesaures Silber zu heftig ist. Läfst man diese beiden Körper 24 Stunden nebeneinander stehen, so zieht Alkohol die Brombenzoesäure aus, während Bromsilber zurückbleibt.

Versuche Kekulés,[4] in derselben Weise zur Brombernsteinsäure zu kommen, hatten keinen Erfolg; es bildet sich wohl auch hier Bromsilber, aber durch Auskochen

---

[1] *B.* 13. 288. — [2] *B.* 24. 2015. — [3] *J. pr. Ch.* 8. 258.
[4] *Ann.* 117. 122.

mit Wasser erhält man aus dem Gemisch nur unveränderte Bernsteinsäure zurück.

Während derartige Reaktionen im allgemeinen bekanntlich durch Sonnenlicht günstig beeinflußt werden, sind in diesem Spezialfalle Ausnahmen bekannt. Man kann nämlich die Orthonitrozimmtsäure ganz wie die Zimmtsäure selbst bromieren, indem man sie in flüssiges Brom einträgt oder Bromdämpfe auf sie wirken läßt. Merkwürdigerweise verhindert aber das Licht die Aufnahme der Dämpfe, da nach FRIEDLÄNDERS[1] Beobachtungen Nitrozimmtsäure im Bromdampfe, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so gut wie gar nicht an Gewicht zunimmt. Wie WISLICENUS[2] bewiesen hat, erhält man, was von großem theoretischen Interesse ist, Angelicasäuredibromür nur, wenn man die Bromaddition an die Säure im Dunkeln sich vollziehen läßt, während das isomere Tiglinsäuredibromür, wenn man im Tageslichte arbeitet, entsteht. Ausführliche Untersuchungen über den Einfluß des Lichtes auf den Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen lieferte SCHRAMM.[3]

Man verfährt für das Bromieren auch so, daß man Bromdampf über die in einer Röhre befindliche Substanz leitet, indem man das Brom in ein hinter dem Rohr befindliches Kölbchen giebt und nun einen Kohlensäurestrom durch den Apparat treibt. Anwärmen des Kölbchens gestattet Beschleunigung der Reaktion. Entwickelt man das Brom für diesen Zweck aus Bromkalium, Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so bietet das Verfahren eine passende Gelegenheit zur Verwendung des so viel als Nebenprodukt auftretenden Bromkaliums.

NIEMENTOWSKI[4] verfuhr folgendermaßen: 200 g o-Acettoluid wurden in 1300 g Eisessig gelöst und durch diese Lösung ein mit Bromdämpfen beladener Luftstrom so lange geleitet, bis der Kolbeninhalt zu einer festen Krystallmasse von weißen Nadeln erstarrte. Das durch Kolieren und Auspressen von der Mutterlauge befreite

---

[1] *B.* 13. 2257. — [2] *Ann.* 272. 98. — [3] *M. Ch.* 8. 101.
[4] *B.* 25. 868.

odukt liefert nach einmaliger Krystallisation aus .kohol 150 g chemisch reines m-Brom-o-Acettoluid. ie essigsauren Mutterlaugen enthalten noch infolge der ›rseifenden Wirkung der Bromwasserstoffsäure auf das ι-Bromo-Acettoluid bedeutende Mengen von brom'asserstoffsaurem m-Brom-o-toluidin.

Für die Bromierung der Seitenketten aromatische Kohlenwasserstoffe gilt dieselbe Regel, wie sie für das Chlorieren derselben angegeben werden wird. Für das Toluol ist diese Gesetzmäſsigkeit unbedingt gültig, nicht aber, wie SCHRAMM[1] gefunden hat, für alle substituierten Toluole. Als er Brom auf geschmolzenes Parabromtoluol im Verhältnis der Molekulargewichte einwirken lieſs, erhielt er nämlich Parabrombenzylbromid. Ausbeute fast quantitativ.

Das Brom ist auch im stande, aus manchen Verbindungen direkt Jod auszutreiben und an seine Stelle zu treten; so kommt man durch Einwirkung desselben auf Chlorjodäthylen zum Chlorbromäthylen $C_2H_4JCl + Br = C_2H_4BrCl + J$.

MEYER und MÜLLER[2] finden die Methode zweckmäſsig zur Gewinnung von Isopropylbromid. Brom wirkt nämlich auf das leicht zugängliche sekundäre Propyljodid mit äuſserster Heftigkeit unter massenhafter Jodabscheidung ein. Man erhält die beste Ausbeute, wenn man das 1½fache der theoretischen Menge an Brom anwendet. HENRY[3] erhielt nach der Gleichung $CH_2J_2 + Br_4 = CH_2Br_2 + 2BrJ$, indem er das gebildete BrJ mit Kalilauge fortnahm, Bibrommethan.

Die Anlagerung von Brom an ungesättigte Verbindungen verläuft nicht immer ganz glatt, wenigstens konnte BENNET[4] kein Additionsprodukt der Dichlorakrylsäure erhalten. ANDREWS[5] kam zu ihm aber, als er die Dichlorakrylsäure mit einem Mol. Brom auf 100° er-

[1] *B.* 17. 2922. — [2] *B.* 15. 1904. — [3] *Ann. Ch. Ph.* 30. 266.
[4] *B.* 12. 656. — [5] *B.* 14. 1679.

wärmte. Das fast farblose Reaktionsprodukt war die erwartete Dichlordibrompropionsäure. HENRY[1] hat durch direkte Addition an das Dipropargyl $CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$ sogar das Oktodipropargylbromid $C_6H_6Br_8$ erhalten. FREUND[2] giebt hinwiederum an, daſs Trimethylen sich nur langsam mit Brom zum Trimethylenbromid verbinde.

Will man **Brom in statu nascendi** einwirken lassen, so bringt man etwa zur Lösung des betreffenden Körpers Natriumbromid und Natriumbromat und setzt schlieſslich die nach der Gleichung

$$5\,NaBr + NaBrO_3 + 6\,H_2SO_4 = 6\,NaHSO_4 + 3\,H_2O + 6\,Br$$

nötige Menge Schwefelsäure zu.[3]

HEINICHEN[4] konnte bei der Darstellung der Dibromsulfanilsäure, wozu er teils von der Sulfanilsäure selbst, teils von deren Barytsalz ausging, nur wenn er mit Brom in statu nascendi arbeitete, die Bildung von Tribromanilin ganz vermeiden. Zu dem Zweck verwendet er entweder eine frisch bereitete Auflösung von Brom in Natronlauge, die er verdünnt der mit der nötigen Menge Salzsäure vermischten Sulfanilsäure langsam zutröpfelt, oder bromsaures Salz, indem er der Sulfanilsäure die entsprechende Menge Bromwasserstoffsäure zusetzt. Er löste z. B. 17,3 g Sulfanilsäure in 500 ccm heiſsem Wasser und gab 37,6 g einer 43%igen Bromwasserstoffsäure zu. In diese Mischung wurde unter Umrühren eine Lösung von 11,1 g $KBrO_3$ in 250 ccm Wasser einlaufen gelassen. Dauer der Bromierung 30 Minuten; Ausbeute 90%; bei Anwendung der Lösung von Brom in Natronlauge erhielt er sogar 95%.

Zur Milderung der sehr heftigen Einwirkung des Broms verdünnt man dasselbe oder löst es in Äther, Chloroform, Eisessig, Salzsäure, Schwefelkohlenstoff und Wasser, bezw. in Mischungen der ersteren.

---

[1] *J. pr. Ch.* 117. 231. — [2] *M. Ch.* 2. 642.
[3] *D. R. P.* 26642. — [4] *Ann.* 253. 269.

Seltener werden für den Zweck Alkohol, Bromkaliumlösung, Bromwasser, Bromwasserstoffsäure, Essigester und ähnliche Agentien benutzt. Doch ist die Wahl des Lösungsmittels nicht etwa immer gleichgültig.

Ebenso löst man auch die der Einwirkung des Broms zu unterwerfenden Substanzen in für diese passend gewählten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. Einen etwaigen Überschufs an zugesetztem Brom entfernt man durch Erwärmen, Zugabe von schwefliger Säure oder Schütteln mit metallischem Quecksilber.

Allgemein zu bemerken wäre, dafs es sich oft vorteilhaft erweist, statt freier Säuren deren Ester oder Silbersalze zu bromieren.

Man verfährt für gewöhnlich so, dafs man das gelöste Brom zur gelösten Substanz tropfen läfst oder den umgekehrten Weg einschlägt.

So erhält man die beste Ausbeute an Bromanil, wenn man nach Gräbe und Weltner[1] 10 g gepulvertes Paraphenylendiamin in 40 ccm Eisessig löst, wobei man etwas erwärmen kann, und dann diese Lösung nach dem Erkalten zu 40 ccm Brom, welches sich in einem Kölbchen befindet, das durch Wasser gekühlt wird, fliefsen läfst. Man giebt sie ganz allmählich hinzu, damit so wenig Bromdämpfe wie möglich entweichen. Die bald fest werdende Masse rührt man von Zeit zu Zeit um, läfst über Nacht stehen und erwärmt den anderen Tag so lange auf dem Wasserbade, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff und das Entweichen des geringen Überschusses an Brom beendigt ist. Jetzt giebt man Wasser zu, und nach kurzem Erwärmen mit diesem wäscht man aus. Das so erhaltene Produkt wird durch Oxydation mit Salpetersäure schliefslich in Bromanil übergeführt (siehe im Kapitel „Oxydation“). Ausbeute 30—32 g Bromanil.

Böttinger[2] fand es zweckmäfsig, die Bromierung der Anhydropyrogallopropionsäure z. B. in einem Gemisch von Eisessig und Chloroform vorzunehmen. Die Reaktion führt zur dreifach und fünffach gebromten Säure.

---

[1] *Ann.* 263. 32. — [2] *B.* 16. 2411.

Kocht man nach SCHUNK und RÖMER[1] Flavopurpurin mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, so tritt keine Reaktion ein. Löst man dagegen Flavopurpurin in kochendem Eisessig und fügt Brom hinzu, so erhält man nach dem Erkalten Nadeln von Tribromflavopurpurin.

MICHAEL[2] zeigte, daſs, wenn man 1 Mol. Essigsäure, 1 Mol. Brom und etwas Schwefelkohlenstoff in völlig trockenem Zustande am Rückfluſskühler erhitzt, bis die Bromwasserstoffentwickelung aufhört, man bis 90% der theoretischen Menge an Monobromessigsäure erhält. Das Entweichen der Bromwasserstoffsäure erfordert hier wie bei allen Bromierungen die Anwendung von **Brom in geringem Überschuſs** (cirka 5%), weil es nicht zu vermeiden ist, daſs etwas davon von den Bromwasserstoffsäuredämpfen mitgerissen wird.

Für die Homologen der Essigsäure ist dies Verfahren nicht anwendbar, dagegen fand MICHAEL,[3] daſs deren Chloride nach dieser Methode bromiert werden können (siehe weiterhin die VOLHARDsche Methode, die auf Gegenwart von Phosphor beruht). Man erhitzt das Chlorid zu dem Zweck mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom, um das bromierte Derivat zu bilden, und ziemlich viel Schwefelkohlenstoff in einem Kolben, der mit Rückfluſskühler versehen ist, bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung. Brom und Schwefelkohlenstoff müssen auch hier gut trocken sein. Durch Eingieſsen des bromierten Chlorids in Wasser erhält man die Säure, in Alkohol den entsprechenden bromierten Ester. MICHAEL bromierte nach der Methode z. B. 200 g Buttersäurechlorid in etwa 10 Stunden, und erhielt schlieſslich nahezu die berechnete Menge Brombuttersäureester.

Ein sehr brauchbares Lösungsmittel für Bromierungszwecke ist, wie WOLFF[4] gefunden, speziell die **Salzsäure**.

Giebt man zu einer einige Grade unter Null abgekühlten Lösung von 3 Teilen Lävulinsäure in 12 Teilen

---

[1] *B.* 10. 1823. — [2] *Ann Ch.* 5. 203. — [3] *J. pr. Ch.* 143. 92.
[4] *Ann.* 264. 233.

konzentrierter Salzsäure tropfenweise 4 Teile Brom und sorgt durch stetes Umschütteln des Gefäſses dafür, daſs das Brom sofort in Lösung geht, läſst die Flüssigkeit sodann bis zur völligen Entfärbung bei niederer Temperatur stehen, gieſst dieselbe in viel kaltes Wasser und filtriert von eventuell ausgeschiedener Dibromlävulinsäure ab, so geht beim Ausschütteln mit Äther in diesen Bromlävulinsäure über. Sie ist zu ihrer Reinigung aus viel siedendem Schwefelkohlenstoff umzukrystallisieren. Bedient man sich an Stelle der konzentrierten Salzsäure als Lösungsmittel des Äthers oder Chloroforms, so geht die Reaktion stets zu weit und führt fast ausschlieſslich zur Bildung von Dibromlävulinsäure.

GANS gelang es im Anschlusse daran, durch Bromieren der Brenztraubensäure in salzsaurer Lösung — 1 Teil Säure vom Siedepunkt 165°—170° und 4 Teilen konzentrierte Salzsäure — bei etwa 12—15° die bis dahin vergeblich gesuchte Monobrombrenztraubensäure darzustellen. Aber auch zur Gewinnung von Dibrombrenztraubensäure scheint das Verfahren das beste zu sein. Man hat für diesen Zweck nur nötig, die berechnete Menge Brom bei 30—35° zur Einwirkung kommen zu lassen.

Viele Körper werden einfach in Wasser aufgeschwemmt oder gelöst und durch Bromzusatz bromiert.

CLAUS[1] giebt an, daſs man die drei Clorbenzoesäuren, die sich bei der Einwirkung von Brom recht verschieden verhalten, leicht in ihre Bromsubstitutionsprodukte überführt, wenn man die heiſse Lösung ihrer Silbersalze mit ihm versetzt. So fällt die Orthochlorbrombenzoesäure — während die Orthochlorbenzoesäure auch bei längerem Erhitzen im Einschluſsrohr vom Brom so gut wie gar nicht verändert wird — aus der heiſsen, wässerigen Lösung des orthochlorbenzoesauren Silbers nach Zusatz von Brom beim Erkalten sofort in Krystallen aus.

Wie sehr verschieden derselbe Körper vom Brom je nach den Lösungsmitteln angeriffen werden kann, mag

[1] *B.* 5. 656.

noch folgende Mitteilung von BAEYER und BLOEM[1] zeigen. Das Acetylamidoderivat des Acetophenons liefert in Gegenwart von Wasser oder Eisessig ein im Kern bromiertes Produkt. Nimmt man dagegen die Bromierung in Chloroform oder Schwefelsäurelösung[2] vor oder setzt man die Substanz Bromdämpfen aus, so findet der Eintritt des Broms an zwei Stellen im Kern und in der Seitenkette statt, und man erhält das Dibrom-m-Brom-o-acetylamidoacetophenon

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}COCHBr_2\\NH.CO.CH_3\end{matrix}$$

Den Alkohol kann man als Verdünnungsmittel nur dann verwenden, wenn Brom viel schneller auf die gelöste Substanz als auf ihn einwirkt. So verdünnte WALLACH[3] 1 Volum Terpen mit 4 Volum Alkohol und 4 Volum Äther und gab allmählich 0,7 Teile Brom zu. Das entstehende Tetrabromid ist in Alkohol fast unlöslich, während er reichlich von den öligen Nebenprodukten löst, die sich stets gleichzeitig bilden.

SPITZER[4] löste 2,466 g Pentamethylphloroglucin in 23 g absolutem Methylalkohol, liefs unter Kühlung langsam 2,316 g Brom zufliefsen und bekam so Monobrompentamethylphloroglucin.

KRONFELD[5] fand, dafs salzsaures Amidonaphtochinonimid in wässriger Lösung am besten durch eine Lösung von Brom in Bromkalium in einen gebromten Körper übergeführt wird.

Bromwasser enthält nach SLESSOR[6] bei 5° 3,6%, bei 30° 3,1% Brom und kann zum Bromieren Verwendung finden. FISCHER[7] erwärmte z. B. fein gepulvertes Dibrompyvureid mit der zwanzigfachen Menge von ihm auf dem Wasserbade, und ging es dadurch bald in Tribrompyvurin über, das sich beim Erkalten ausschied. Ausbeute 120% des Ausgangsmaterials.

---

[1] *B.* 17. 996. — [2] Siehe auch *M. Ch.* 10. 813.
[3] *Ann.* 227. 280. — [4] *M. Ch.* 10. 110. — [5] *B.* 17. 716.
[6] *New Edinb. Phil. Journ.* 7. 287. — [7] *Ann.* 239. 189.

Manche Körper lassen sich durch verdünntes Brom-
sser quantitativ bromieren, und ist das Bromprodukt
Lösungsmittel unlöslich, dann kann man sie auf diese
rt völlig ausfällen. So hat LANDOLT[1] die genauen
edingungen festgestellt, unter denen aus wässerigen
henollösungen dieses auf Zugabe von Bromwasser als
ribromphenol ausfällt, und darauf seine quantitative
estimmung gegründet. (Kresol wird schon nicht mehr
uantitativ gefällt.)

Bei seinen Versuchen, Aldehyd zu bromieren, fand
INNER,[2] dafs, wenn man ihn in Form von Paraldehyd
it Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff mischt,
ich keine analysierbaren Substanzen gewinnen lassen,
ohl aber solche erhalten werden, wenn man den
araldehyd mit etwas mehr als seinem doppelten Gewicht
ssigester verdünnt. Er kam so zum Dibrom- und
ribromaldehyd.

JAMES[3] löste 200 g Brom in 1 kg eines Gemisches
von gleichem Volumen Salzsäure und Wasser und leitete
unter Kühlen mit Eis Chlor bis zur Sättigung ein; dann
wurde Äthylen eingeleitet, und das abgeschiedene Öl
durch Destillation gereinigt; es wurden 140 g Äthylen-
chlorobromid erhalten.

Die häufiger beobachtete Erscheinung, dafs aromatische
Sulfosäuren bei der Einwirkung von Brom gebromte
Kohlenwasserstoffe liefern, ist zuerst von KELBE[4] als
ziemlich allgemein gültige Reaktion erkannt worden.
Durch Einwirkung von Brom auf eine im Dampfbade
erhitzte Lösung von 39,5 g α-cymolsulfosaurem Natrium
erhielt er 28,5 g Bromcymol, während die theoretische
Ausbeute 31,3 g betragen hätte.

$$SO_2{<}{}^{C_{10}H_{13}}_{OH} + Br_2 + H_2O = H_2SO_4 + HBr + C_{10}H_{13}Br.$$

Und zwar geht diese Reaktion um so leichter von
statten, je rascher der betreffende Kohlenwasserstoff von

[1] Z. 6. 184. — [2] *Ann.* 209. 48. — [3] *B.* 16. 79.
[4] *Ann.* 179. 68.

Brom angegriffen wird. Sie wird sich also in den Fällen empfehlen, in welchen die direkte Einwirkung von Brom auf die Kohlenwasserstoffe zu heftig verläuft. (Die Erfolge mit Chlor sind wenig zufriedenstellend.)[1]

Während Collidin mit Brom keine Substitutionsprodukte liefert, werden solche durch seine Einwirkung auf das Kaliumsalz der Collidinkarbonsäure leicht erhalten. Als Pfeiffer[2] nämlich auf dieses, nachdem es in seinem dreifachen Gewicht Wasser gelöst war, die doppelte Gewichtsmenge Brom am Rückflufskühler wirken liefs, begann lebhafte Reaktion. Nachdem dann schliefslich noch einige Minuten zum Sieden erhitzt, und durch Natriumhydroxyd das überschüssige Brom weggenommen war, erstarrte das hinterbleibende Öl zu Krystallen, die sich nach einmaligem Umkrystallieren als reines symmetrisches Dibromcollidin erwiesen.

CH_3
Br Br
CH_3 CH_3
N

Ganz ebenso verhielt sich die Lutidindikarbonsäure. Bei anderen Säuren der Gruppe, wie der Chinolinsäure, ist der Verlauf weniger glatt. Manche Körper lassen sich als solche überhaupt nicht bromieren, während in ein ihnen ganz nahestehenden Derivat Brom mit Leichtigkeit eintritt. Dahin gehört z. B. die Klasse der fetten Nitroprodukte. Nitromethan[3] wird also von Brom nicht angegriffen, führt man es dagegen in Natriumnitromethan über, so kommt man nach der Gleichung

$$CH_2NaNO_2 + Br_2 = CH_2BrNO_2 + NaBr$$

mit Leichtigkeit zum Bromnitromethan.

Bei fast allen besprochenen Methoden der Einführung von Brom in organische Körper entweicht Bromwasserstoffsäure. Ist diese der Reaktion nicht zuträglich, so sucht man sie durch gleichzeitig durchgeleitete Luft

[1] *B.* 16. 617. — [2] *B.* 20. 1345. — [3] *Ann.* 180. 128.

ler Kohlensäure zu entfernen. Am sichersten wird man esen Zweck durch Zugabe von bromsaurem Kalium ɜzw. Quecksilberoxyd oder Bleioxyd erreichen, also in ɜr Art, wie es bei Jodierungen allgemein üblich ist. .uch hat KRAFFT[1] durch direkte Versuche die Wirksameit des Mittels erprobt. Als er bromsaures Kalium, ɜrom und Benzol im Verhältnis der Gleichung

$$BrO_3H + 2Br_2 + 5C_6H_6 = 5C_6H_5Br + 3H_2O$$

usammengab und genügend mit dem doppelten Gewicht Vasser verdünnte Schwefelsäure, um das Kalium des ɪromsauren Salzes zu binden, zusetzte, war die glatt veraufene Reaktion nach 2 Stunden beendet. Ausbeute '0—80% der Theorie.

Sollte sich bei einer Reaktion selbstentzündliches Bromacetylen entwickeln, so verfährt man, wie es für las Chloracetylen angegeben wird.

Nach Art der Chlorüberträger hat man auch **Bromüberträger**, und zwar dienen als solche **Jod**, metallisches **Eisen, Eisenbromid, Eisenchlorid,** Aluminiumbromid, Schwefel[2] und **Phosphor** nebst einigen anderen aufser von ihren Entdeckern kaum verwendeten Körpern. Die ausführlichste Arbeit über den Gegenstand verdanken wir SCHEUFELEN.[3]

Das Jod wird als solches dem Brom zugesetzt, welches letztere dadurch bedeutend aktiver wird.

Wie KOLBE gefunden, wirkt Brom selbst dann nicht unter Bromidbildung auf Schwefelkohlenstoff ein, wenn die gemischten Dämpfe dieser zwei Körper durch rotglühende Röhren geleitet werden. Als aber BOLAS und GROVES[4] 2 Teile Schwefelkohlenstoff mit 14 Teilen Brom und 3 Teilen Jod 48 Stunden bei 150° im Einschlufsrohr digerierten und dessen Inhalt nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge destillierten, bekamen sie Tetrabromkohlenstoff.

KEKULÉ hatte durch Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol schliefslich Pentabrombenzol erhalten,[5] während

[1] *B.* 8. 1044. — [2] *B.* 25. *R.* 797. — [3] *Ann.* 231. 52. — [4] *B.* 3. 508.
[5] *Ann.* 137. 172.

die Darstellung des hexasubstituierten Produktes GESSNER[1] gelang, der Benzol mit chlorfreiem Brom, d Jod zugesetzt war, 150 Stunden auf 350—400° erhi (siehe weiterhin).

SCHEUFELEN[2] füllte 10 g trockenes Nitrobenzol, wasserfreies Eisenchlorid und 4,3 ccm trocknes Brom ein Rohr, erhitzte 12 Stunden auf 100° und erhielt v kommen chlorfreies Bromnitrobenzol; als er 14 g Mo bromnitrobenzol, 11,2 g Brom und 4 g Eisenchlorid alsda ebensolange auf 75—80° erwärmte, hatte sich Pa dibromnitrobenzol gebildet.

Auf Benzol wirkt Brom bekanntlich nur bei woch langem Stehen ein. Als er aber zu 300 g Bro welchem einige Gramme Eisenchlorid zugesetzt war langsam Benzol unter Abkühlung und Rückflufskühlu zutröpfelte, erhielt er aus 17 g Benzol 110 g Hexabro benzol, während die Theorie 119 g verlangt.

SCHIFF[3] kam im Anschlufs an SCHEUFELENS Arb zum Bibrombenzol, und in folgender Art speziell Orthoverbindung. Paranitrobrombenzol wurde im E schlufsrohr mit der theoretischen Menge Brom nebst zur vollständigen Umsetzung des zugesetzten Eisenchlor in Eisenbromid nötigen Menge davon zusammengebrac Die Röhren wurden mit 20 g Substanz u. s. w. 50 Stund auf 85—90° erhitzt. Der zähflüssige Inhalt dersel ward alsdann mit Wasser zur Entfernung der Eis verbindungen gewaschen, und nach dem Umkrystallisie aus Alkohol wurden so 90% der Theorie an Dibro nitrobenzol erhalten. Hierauf wurde dessen Nitrogru mit Zinn und Salzsäure reduziert und im Amidoprod die NH_2-Gruppe mittelst Äthylnitrit durch ein Wass stoffatom ersetzt, wodurch SCHIFF jetzt zum Orthodibro benzol kam.

KERROW[4] hat dann auf SCHEUFELENS Veranlass die Grenzen der Wirkung von Chlor- und Bromüb trägern zu bestimmen gesucht. Es hat sich hierbei

---

[1] *B.* 9. 1507. — [2] *Ann.* 231. 164. — [3] *M. Ch.* 10. 39.
[4] *B.* 24. 2939.

merkenswerte Thatsache ergeben, dafs die bei Gegenart einer einzigen Nitrogruppe im Benzolringe so außerordentlich wirksame Unterstützung der Chlorierung und Bromierung durch sie gänzlich unterbleibt, sobald zwei oder drei Nitrogruppen sich in demselben befinden. In allen diesen Fällen werden die Nitrogruppen auch in ihrer Gegenwart leichter abgespalten und durch Brom ersetzt, als die neben jenen vorhandenen Wasserstoffatome.

Sobald aber die Nitrogruppen entfernt sind, zeigt sich wieder der Einflufs der Überträger in einer rasch weitergehenden Substitution. Während jedoch nach Scheufelen bei Anwendung von Eisenchlorid und Brom bei 100° nicht übersteigenden Temperaturen der Wasserstoff der aromatischen Substanz mit dem Chlor des Eisenchlorids Chlorwasserstoff bildet und nur durch Brom ersetzt wird, wurde jetzt beobachtet, dafs bei höheren Temperaturen (von 180° und mehr) auch ein Teil des Chlors aus dem Eisenchlorid in die organische Verbindung eintreten kann, so dafs es in diesen Fällen geratener ist, **Eisenbromid** (oder das bequemer zu erhaltende Bromür) als Überträger zu benutzen.

Kann man, wie es Meyer und Müller[1] gethan, **Eisendraht** als Überträger benutzen, so umgeht man damit am bequemsten die etwaigen Unzuträglichkeiten des Eisenchlorids. Sie schmolzen 1 Mol. Äthylbromid und 1 Mol. Brom mit diesem Überträger in eine Röhre ein, erwärmten eine Stunde und fanden, dafs, abgesehen von einem geringen Rest, der unangegriffen geblieben war, das Ausgangsmaterial glatt und ohne Nebenprodukte in Äthylenbromid verwandelt war.

Auch Aluminiumbromid ist ein vorzüglicher Bromüberträger, und nach Gustavson[2] gehen CCl_4,C_2Cl_4 und C_2Cl_6 durch dasselbe in die entsprechenden Bromide über.

Blümlein[3] trug in 150 g Brom unter guter Abkühlung 1 g **Aluminium** nach und nach ein, welches sich unter Feuererscheinung löste. Nachdem es wieder

---

[1] *B.* 24. 4249. — [2] *B.* 14. 1709. — [3] *B.* 17. 2486.

auf 0° abgekühlt war, gab er allmählich 10 g α-Naphtol zu. Nach Abdunsten des Broms kochte er den Rückstand mit Cumol aus, worauf das entstandene Pentabromnaphtol $C_{10}H_2Br_5 . OH$ ungelöst zurückblieb.

Ris[1] trug staubfeines β-Dinaphtylamin in mehr als die achtmal molekulare Menge aluminiumhaltigen Broms allmählich ein, wobei sich eine teigige Masse bildete, die mit Wasser zerrührt wurde. Der Rückstand erwies sich als Oktobrom-β-Dinaphthylamin $C_{20}H_7Br_8N$.

Die Methode den Phosphor als Halogenüberträger zu verwenden, rührt von Corenwinder[2] her, der durch Einwirkung von Jodphosphor auf Wasser Jodwasserstoff erzeugte. Auf die Möglichkeit den roten Phosphor für derartige Zwecke statt des gelben zu verwenden, hat zuerst Personne[3] hingewiesen. Allgemeine Verwendung findet die Methode zur Darstellung gebromter Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen.

Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung

$$P + 5 Br + 5 C_2H_6O = 5 C_2H_5Br + PO_4H_3 + H_2O.$$

Man bringt z. B. zur Gewinnung von Bromäthyl den roten Phosphor in eine mit Rückflußkühler versehene Retorte, übergießt ihn mit der berechneten Menge wenigstens 90%igen Alkohols und läßt die berechnete Menge Brom langsam zufließen, wobei wegen der heftigen Reaktion gekühlt werden muß. Schließlich erhält man das reine Bromäthyl durch fraktionierte Destillation (siehe auch Jodäthyl).

Hell[4] wies zuerst auf die Leichtigkeit hin, mit welcher sich **Säuren bei Gegenwart von Phosphor bromieren** lassen. Volhard[5] zeigte dann, welche glänzenden Erfolge nach dieser fast wieder vergessenen Methode erzielt werden, wenn man sie unter den für sie geeigneten Bedingungen zur Anwendung bringt.

---

[1] *B.* 20. 2621. — [2] *Ann. Ch. Ph.* 30. 248. — [3] *Cr.* 52. 468.
[4] *B.* 14. 891. — [5] *Ann.* 242. 144.

In erster Linie bedingend für den raschen Verlauf dieser Art der Bromierung ist vollkommene Trockenheit der Materialien. Da der rote Phosphor meist Phosphorsäure enthält, wäscht man ihn mit Wasser bis zum Aufhören der sauren Reaktion und trocknet ihn wieder. Bernsteinsäure und Phosphor werden z. B. gut zusammengerieben, und während des Zutropfens des Broms muſs man durch Bewegen der Retorte für möglichste Mischung der Materialien sorgen.

Es ist nötig, einen geringen Überschuſs von Phosphor und mehr Brom, als die Theorie verlangt, zu nehmen. Der entweichende Bromwasserstoff reiſst eben bei stürmischer Entwickelung von 5 bis zu 16% des Broms mit.

Die Darstellung des Bromids der Brombernsteinsäure, die hierbei nach der Gleichung

$$3 \begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array} + 2P + Br_{16} = 3 \begin{array}{l} CHBr - COBr \\ | \\ CH_2 - COBr \end{array} + 2\,PO_3H + 7\,BrH$$

erfolgt, beschreibt er folgendermaſsen:

Zweckmäſsig nimmt man die Reaktion in einer tubulierten Retorte vor, deren Hals durch ein angeschmolzenes Rohr von etwa 11 mm lichter Weite und 70 cm Länge verlängert ist. Das Rohr wird durch einen Kühler gesteckt, durch welchen man kaltes Wasser laufen läſst. Das aus dem Kühler ragende Ende des Rohres wird mit Absorptionsflaschen zur Bindung des Bromwasserstoffs verbunden. Das Verbindungsrohr reicht nur bis unter den Kork der ersten dieser Flaschen. Man verwendet ihrer 2, die etwas Wasser enthalten und durch beinahe bis zum Boden reichende Röhren miteinander in Verbindung stehen, so daſs die Flüssigkeit aus der einen in die andere wechseln kann, und doch die Möglichkeit des Zurücksteigens in die Retorte ausgeschlossen ist. Weiterhin werden die Gase in eine groſse offene Flasche mit Wasser eingeleitet, jedoch derart, daſs das Gasleitungsrohr das Wasser nicht berührt. Bromwasserstoff und Brom werden hier selbst bei rascher Entwickelung vollständig absorbiert, während die zwei Waschfläschchen

den Gang der Gasentwickelung anzeigen. Eine ähnliche Vorrichtung hat STÄDEL[1] angegeben.

Da Brom Gummischläuche rasch zerstört, sind diese möglichst zu vermeiden.

Jeder einfließende Tropfen Brom erzeugt anfangs Feuererscheinung, welcher stürmische Bromwasserstoffentwickelung folgt, weshalb man namentlich zu Beginn langsam arbeiten muß. Ist keine momentane Reaktion mehr zu bemerken, so läßt man ein wenig abkühlen, bevor man den Rest zugiebt. Nunmehr erwärmt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Broms. Mehr als 200 g Bernsteinsäure kann man nicht gut auf einmal verarbeiten; die Dauer der Reaktion wird unter den erwähnten Bedingungen, von denen man womöglich nicht abweiche, 3 bis 5 Stunden betragen.

Geht man vom Bernsteinsäureanhydrid aus, so verläuft die Reaktion wesentlich ruhiger. (siehe S. 177.)

Für je 100 g verarbeitete Bernsteinsäure bringt man einen halben Liter Wasser in einer Porzellanschale zum Sieden, entfernt die Lampe, und läßt das Chlorid aus einem Tropftrichter einfließen. Man arbeite wegen der heftigen Dämpfe unter einem gut ziehenden Abzuge. Nach Zugabe allen Bromids wird filtriert und der Lösung schließlich durch vieles Schütteln mit Äther die Brombernsteinsäure entzogen. Ausbeute 80—90 % der Theorie. Gießt man das Bromid in Alkohole, so erhält man natürlich sofort die entsprechenden Ester.

In derselben Weise lassen sich auch die α-bromierten Bromide der Fettsäuren gewinnen. Die Ingredienzien werden entsprechend der Gleichung

$$3\,CH_3\,COOH + P + Br_8 = 3\,CH_2\,Br\,COBr + PO_3H + 2\,HBr$$

angewendet. Da die flüssige Fettsäure den amorphen Phosphor bedeckt, ist hier die Reaktion bei weitem weniger heftig, als bei der Bernsteinsäure. Bei dieser Methode darf man aber trotzdem nie die nötige Vorsicht außer Acht lassen. Behufs Darstellung der bromierten Säure selbst läßt man das Bromid in kochendes Wasser

[1] *B.* 19. 1951.

eintropfen, von welchem etwas mehr als zur Zersetzung nötig angewandt wird. Die bromierte Säure wird dann durch wiederholte Destillation im luftverdünntem Raume gereinigt. Ausbeute vorzüglich.

Der grofse Vorteil des Verfahrens gegen die früheren Arten der Bromierung von Säuren, welche fast alle nur im Einschlufsrohr ausführbar sind, ist, dafs es die Verarbeitung gröfserer Mengen in offenen Gefäfsen bei vorzüglicher Ausbeute gestattet.

Nach den Versuchen von AUWERS und BERNHARDY[1] kann man als allgemeine Regel aufstellen, dafs bei der Bromierung nach diesem Verfahren aliphatische Mono- und Dikarbonsäuren so viele Bromatome aufnehmen, als sie Karboxylgruppen besitzen, vorausgesetzt, dafs sich neben jeder Karboxylgruppe mindesten ein α-Wasserstoffatom befindet.

Hat man übrigens aus irgend welchem Grunde im Einschlufsrohr zu arbeiten, so bewährt sich auch hier ein Phosphorzusatz aufs beste; so geben BUJARD und HELL[2] an, dafs, während z. B. die Einwirkung von Brom auf Azelainsäure in gleich molekularen Mengen in einem solchen selbst bei achtstündiger Dauer und Wasserbadtemperatur resultatlos bleibt, nach Zugabe von auch nur $^1/_{10}$% amorphen Phosphors nach drei Stunden bei der gleichen Temperatur die Wirkung des Broms bereits eine vollständige ist. KRAFFT und BEDDIES[3] fanden, dafs die Einwirkung des freien Broms auf hoch molekulare Fettsäuren, wenn man sie im Einschlufsrohr bei 130—140° ausführt, sich in einer im Verhältnis zum gewöhnlichen Verlauf von Substitutionsvorgängen sehr eigentümlichen und unerwarteten Weise, deren Wiedergabe aber hier zu weit führen würde, vollzieht, was nicht unerwähnt bleiben soll.

ALEXANDER[4] variierte das VOLHARDsche Verfahren in der Art, dafs 10 g Phenylbernsteinsäure in einer mit Rückflufskühler verbundenen Retorte mit 11 g Phosphor-

---

[1] *B.* 24. 2215. — [2] *B.* 22. 68. — [3] *B.* 25. 488.
[4] *Ann.* 258. 76.

tribromür übergossen wurden, wobei keinerlei Reaktion eintrat. Als dann aber mittelst eines Tropftrichters langsam 16 g Brom hinzugefügt wurden, löste sich die Säure unter heftiger Bromwasserstoffentwickelung und Bildung des entsprechenden Bromids auf. Die weitere Verarbeitung erfolgte in der bereits beschriebenen Weise.

Die nach VOLHARD erhaltenen bromierten Säurebromide lassen sich übrigens, wie Verfasser[1] gefunden hat, durch Zugabe von Brom im Einschlufsrohr bei ca. 100° leicht in dibromierte Produkte überführen.

Die **Bromwasserstoffsäure**, die, wenn man sie ganz trocken wünscht, am besten über Phosphorpentoxyd geleitet wird, liefert mit Alkoholen, wenn man sie in diese einleitet und schliefslich mit ihnen auf 100° im Einschlufsrohr erhitzt, bromierte Kohlenwasserstoffe. Für gewöhnlich wird man aber in solchen Fällen den Phosphor als Überträger des Broms benutzen.

VELEY[2] sättigte z. B. trockenes Glycerin mit trockenem Bromwasserstoff, wusch hierauf mit Kalilauge und destillierte unter vermindertem Druck. Er kam so zum Monobromhydrin.

Die aufserordentliche Löslichkeit des Bromwasserstoffes in Eisessig — bei gewöhnlicher Temperatur löst er 68% desselben[3] — läfst diese Lösung besonders für Additionszwecke an ungesättigte Verbindungen geeignet erscheinen, wozu sie auch viel verwendet wird. Man erhitzt, wenn nötig, wie ANSCHÜTZ und KINNKUTT angeben — die so aus Zimmtsäure Monobromhydrozimmtsäure darstellten, — kurze Zeit im Einschlufsrohr im Wasserbade.

Aber die Temperatur kann auf die Art der Anlagerung von Einflufs sein. So fanden KRAUT und MERLING,[4] dafs durch Anlagerung von Bromwasserstoff (als rauchende HBr zur Reaktion benutzt) bei 100° aus der Atropasäure β-Bromhydratropasäure entsteht, während, wenn man nach FITTIG[5] die Addition bei 0° sich vollziehen läfst, α-Bromhydratropasäure erhalten wird.

---

[1] *Ann.* 251. 346. — [2] *Ch. N.* 47. 39. — [3] *B.* 11. 1221.
[4] *Ann.* 264. 320. — [5] *Ann.* 195. 147.

Ebenso giebt trockenes Bromwasserstoffgas mit trockenem Allylbromid $CH_2 : CH . CH_2Br$ hauptsächlich Trimethylenbromid $CH_2Br . CH_2 . CH_2Br$, während die Gegenwart eines Lösungsmittels oder feuchte Säure die Entstehung von Prophylenbromid $CH_3 . CHBr . CH_2Br$ begünstigen. Letzteres bestreitet BOGOMOLEZ.[1]

Durch Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Diazokörper kommt man natürlich auch zu bromierten Körpern,[2] nur ist der Verlauf bei diesem Halogen nicht so glatt wie beim Jod. Man thut gut, die Lösung des Diazosalzes mit starker Bromwasserstoffsäure und Bromwasser zu versetzen. Dadurch wird die Bildung eines Perbromides veranlaſst, welches beim Kochen mit Alkohol in einen bromhaltigen Körper übergeht. Der Verlauf der Reaktion wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:

$$C_6H_5.N_2.NO_3 + HBr + Br_2 = C_6H_5N_2Br.Br_2 + HNO_3$$
$$C_6H_5N_2BrBr_2 + C_2H_5OH = C_6H_5Br + N_2 + 2\,HBr + C_2H_4O \text{ (Aldehyd)}$$

Die Ausbeuten des Verfahrens lassen nach RICHTER[3] oft viel zu wünschen übrig. Dagegen kam er z. B. quantitativ vom Tribromanilin zum Tetrabrombenzol, als er ersteres mit Eisessig übergoſs und salpetrige Säure einleitete, bis alles in Lösung gegangen war. Fügte er zu der so erhaltenen Lösung der Diazoverbindung konzentrierte Bromwasserstoffsäure, so erstarrte sie sofort zu Krystallen des Tribrombenzoldiazobromids $C_6H_2Br_5N_2Br$, und kochte er nunmehr nach fernerem Zusatz von Eisessig bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung, so krystallisierte beim Erkalten das Tetrabrombenzol aus.

Nach JACKSON und BANCROFT[4] ist ihm, wenn es nach diesem Verfahren dargestellt wird, manchmal Pentabrombenzol beigemischt.

Während wir in Phosphorpentachlorid ein so brauchbares Mittel zur Gewinnung von Säurechloriden besitzen, ist das **Pentabromid** für den Zweck kaum verwendbar. Unbrauchbar für Bromierungen überhaupt ist es natürlich

---

[1] *B.* 11. 1257. — [2] *Ann.* 137. 49. — [3] *B.* 8. 1428.
[4] *B.* 23. *R.* 459.

nicht. So erhielt WURTZ[1] auf diesem Wege Äthylidenbromid aus Aldehyd, und auch GABRIEL[2] erwähnt einen gebromten Körper, den er mit seiner Hülfe gewonnen hatte.

CLAUS und POLLITZ[3] gelang die Darstellung des α-Bromchinolins aus Karbostyril, als sie einen Teil des letzteren mit drei Teilen frisch bereiteten Pentabromids innig mengten und das Gemisch 3—4 Stunden unter beständigem Durchleiten eines Stromes trockener Kohlensäure auf 120—130° erhitzten. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, weil sich sonst auch so schon immer entstehende, höher gebromte Produkte in gröfserer Menge bilden. Das α-Bromchinolin wurde durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Da es vor den bromreicheren Produkten übergeht, unterbricht man deshalb diese Operation, ehe die im Kühlrohr auftretenden Öltröpfchen fest werden.

Selbst Benzoesäure und Phosphorpentabromid wirken, wie CLAISEN[4] mitteilt, kaum aufeinander ein. Viel leichter kam er zum Benzoylbromid mittelst des **Phosphortribromids.**

Geschmolzene und dann fein gepulverte Benzoesäure (3 Mol.) wird mit Phosphortribromid (2 Mol.) übergossen und das Gemisch am Rückflufskühler erwärmt. Mit der Auflösung der Säure beginnt eine gelinde, leicht zu regulierende Reaktion, während deren Ströme von Bromwasserstoff entweichen. Destilliert man dann nach viertelstündigem Erwärmen im Vacuum und rektifiziert das Destillat unter gewöhnlichem Druck, so erhält man aus 500 g Ausgangsmaterial nach der Gleichung

$$3\,C_6H_5.COOH + PBr_3 = 3\,C_6H_5.COBr + PO_3H_3$$

gegen 400 g Bromid.

Statt des Phosphorpentabromids wird häufig das **Phosphorchlorobromid** PCl_3Br_2 verwendet. LADENBURG und FRIEDEL zeigten wohl zuerst, dafs es sich organischen sauerstoffhaltigen Körpern gegenüber durchaus dem Fünf-

---

[1] *Cr.* 47. 418. — [2] *B.* 24. 3100. — [3] *J. pr. Ch.* 149. 41.
[4] *B.* 14. 2474.

chbromphosphor ähnlich verhält. Man erhält es durch inwirkung von Brom auf Phosphortrichlorid bei Zimmerɘmperatur. Nach MICHAELIS[1] schliefst man überschüssiges Phosphorchlorür mit Brom in eine Glasröhre so ein, dafs liese zur Hälfte davon erfüllt ist. Nach einigen Tagen ist die Reaktion beendet, und durch Umkehren der Röhre läuft das überschüssige Phosphorchlorür von den Krystallen des Chlorobromids ab. Diese von gelbroter Farbe zerfallen bereits bei 35°.

PATERNO und PISATI[2] führten mit seiner Hülfe Aldehyd in Äthylidenbromid $\overset{CHBr_2}{\underset{CH_3}{|}}$ über, und MICHAEL[3] erhielt mit ihm aus dem Butylaldehyd das Butylidenbromid.

LELLMANN und SCHWADERER[4] liefsen **Bromkalk** auf Piperidin wirken. Sie setzten nämlich zu 300 g mit Wasser angerührten Kalkhydrats 130 g Brom und liefsen zu diesem in einer Retorte befindlichen Gemisch langsam eine Lösung von Piperidin in Wasser zufliesen, während gleichzeitig ein Dampfstrom durchgeleitet wurde. Das in der Vorlage sich ansammelnde Öl erwies sich als Brompiperidin $C_5H_{10}NBr$. Schon früher hatte übrigens PREIBISCH[5] Bromkalk auf Nitromethan, aber ohne Erfolg, einwirken lassen.

Auch STENHOUSE[6] hatte schon durch Einwirkung von Bromkalk auf Pikrinsäure Brompikrin erhalten. Eine genaue Vorschrift für dieses Verfahren gaben dann BOLAS und GROVES.[7] Man löscht 4 Teile Kalk mit Wasser und setzt unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung 5 Teile Brom allmählich und hernach 1 Teil Pikrinsäure zu. Bei der dann erfolgenden Destillation ist alles Brompikrin im ersten Viertel des Destillates enthalten. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird es durch fraktionierte Destillation gewonnen. Ausbeute etwa 95% der Theorie nach der von ihnen aufgestellten Gleichung.

Kupferbromür für die SANDMEYERsche Reaktion[8] siehe weiterhin im Abschnitt „Chlorieren") bereitet

[1] *B.* 5. 9. — [2] *Ann.* 221. 137. — [3] *B.* 14. 2105.
[4] *B.* 22. 1327. — [5] *J. pr. Ch.* 116. 316. — [6] *Ann.* 91. 309.
[7] *Ann.* 155. 253. — [8] *Z. P.* 4. 69.

man so: 125 g $CuSO_4+5H_2O$, 360 g KBr, 800 g H_2O, 110 g konzentrierte H_2SO_4 und 200 g Cu werden bis zur annähernden Entfärbung am Rückflufskühler gekocht. Anilin z. B. geht also durch dieses Reagens, in entsprechender Weise für die Behandlung mit der Lösung vorbereitet, in Brombenzol über.

Statt des Kupferbromürs kann nach GATTERMANN[1] auch fein verteiltes Kupfer als Überträger dienen; auch hierüber siehe das Nähere im Kapitel „Chlorieren".

Zur Überführung organischer Jodide in Bromide ist das **Kupferbromid** sehr wegen seiner Leichtlöslichkeit in Alkohol verwendbar. Mischt man seine Lösung mit Jodallyl z. B., so entsteht nach der Gleichung

$$2\,CuBr_2 + 2\,C_3H_5J = 2\,C_3H_5Br + Cu_2J_2 + Br_2$$

ein Niederschlag des unlöslichen Kupferjodürs.

Das, wie die Gleichung zeigt, frei werdende Brom kann allerdings bei solchen Umsetzungen störend wirken; nach BERTHELOT[2] würde vielleicht ein Zusatz von fein verteiltem Kupfer diesen Übelstand beheben.

Mit Bromkalium und Bromsilber lassen sich auch derartige Umsetzungen erzwingen, meist sind sie aber nicht glatt, und die Ausbeuten sehr schlecht.

CIAMICIAN und SILBER[3] ließen eine 5%ige Lösung von **unterbromigsaurem Kalium** auf Pyrrol wirken und erhielten dadurch hauptsächlich Bibrommaleinimid.

Chlorieren.

Man führt in organische Verbindungen Chlor hauptsächlich durch direkte Einwirkung von **Chlorgas** (Salzsäure) und durch **Phosphorpentachlorid** ein. Seltener zur Verwendung gelangen etwa Acetylchlorid, Antimonpentachlorid, Chlorkalk (unterchlorige Säure), Chlorschwefel, Kupferchlorür, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid, Quecksilberchlorid, Sulfurylchlorid, Sulfuryloxychlorid, Thionylchlrid.

---

[1] *B.* 23. 1218. — [2] *Ann.* 100. 124. — [3] *B.* 17. 1745.

Chlorgas wird entwickelt durch Übergiefsen eines
temisches aus 5 Teilen Kochsalz und 5 Teilen Braunstein
iit einer **kalten** Mischung von 12 Teilen konzentrierter
chwefelsäure mit 6 Teilen Wasser und nachheriges
elindes Erwärmen. Das Verfahren liefert einen gleich-
näfsigen, fast trockenen Chlorstrom. Neuerdings empfiehlt
LASON,[1] das Gas aus Braunstein und Salzsäure in einem
on ihm beschriebenen thönernen Apparate zu entwickeln.

Auf die Benutzung des Chlorkalks als Chlorquelle
ür Laboratorien hat wohl zuerst ernstlich KÄMMERER
iingewiesen.[2] Als dann WINKLER[3] im Jahre 1887
nitteilte, dafs sich der Prozefs der Zersetzung des Chlor-
alks durch Salzsäure, wenn man den Chlorkalk mit
Gips formt, im KIPPschen Apparate ausführen lasse,
and die Methode viele Anhänger. Nach KLASON[1] hat
man das Formen gar nicht nötig, sondern kann ihn als
Pulver verwenden. Trotzdem ist die Bereitungsweise
von vielen bereits wieder verlassen, weil ihr bei längere
Zeit fortgesetzter Benutzung des Apparates mancherlei
Übelstände anhaften.

Nachdem nunmehr die Badische Anilin- und Sodafabrik[4]
flüssiges Chlor in den Handel bringt, werden gröfsere
Laboratorien zu dem Gebrauche dieses übergehen können.

Da das Gas Korke und Kautschuk stark angreift,
ind diese, wenn möglich, mit Vaselin zu überziehen.
Werden Gummistopfen mit diesem Mittel eingerieben,
o widerstehen sie seiner Einwirkung sehr lange und
ehalten sogar ihre Weichheit (KLASON).[5]

---

[1] *B.* 23. 330. — [2] *B.* 9. 1548. — [3] *B.* 20. 184.

[4] *D. R. P.* 50329 und *Ann.* 259. 100.

[5] Nebenbei sei hinsichtlich des Verhaltens von Kautschuk
rwähnt, dafs nach BUNGE (*B.* 23. *R.* 113.) Gummistopfen beträcht-
che Mengen von Kohlenwasserstoffen absorbieren, und zweitens
ei bemerkt, dafs das Festhaften der vulkanisierten Gummischläuche
n messingenen Schlauchhähnen nach längerer ununterbrochener
erührung, so dafs sie ohne Zerreifsen nicht mehr abgenommen
erden können, nach LEVOIR seinen Grund in der Bildung von
rystallisiertem Schwefelkupfer hat. Vorheriges Einreiben mit
rüner Seife (nicht mit Fetten) verhindert aber dessen Bildung
nd damit diesen Übelstand.

Will man Chlor auf Flüssigkeiten wirken lassen, so kann man es direkt in diese einleiten. Um eine zu heftige Einwirkung zu mildern, verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser oder anderen entsprechenden Verdünnungsmitteln (Chloroform, Eisessig etc.). Soll dies jedoch vermieden werden, so verdünnt man das Chlor,[1] indem man durch dessen Entwickelungsgefäfs zugleich einen Luft- oder Kohlensäurestrom treibt, resp. einen solchen durch den passend hergerichteten Apparat ansaugt.

Die Menge des von der Flüssigkeit aufgenommenen Chlors erfährt man durch direkte Wägung und kontrolliert auf die Art, falls durch direktes Chlorieren mehrere Chloratome in die Verbindung eintreten können, ob bereits eine genügende Menge eingeleitet ist.

Will man nur eine ganz bestimmte genau berechnete Quantität von Chlor einführen, so entwickelt man es aus abgewogenen Mengen von Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat und Salzsäure, und leitet schliefslich Kohlensäure durch den Apparat.

Bei Körpern der aromatischen Reihe ist die Temperatur von grofsem Einflufs darauf, an welchen Stellen die Chloratome eintreten. So fand Varnholt,[2] dafs, wenn man Phenol bei so niedriger Temperatur, dafs eben das Erstarren vermieden wird, mit Chlor behandelt, sich bis 43 % Orthochlorphenol bilden, während bei gewöhnlicher Temperatur viel weniger von diesem neben dem gleichzeitig entstehenden Parachlorphenol entsteht. Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe gilt die von Beilstein und Geitner[3] aufgestellte Regel, dafs bei Gegenwart von Chlorüberträgern (siehe weiterhin) das Chlor in die Phenylgruppe tritt, wenn man in der Kälte arbeitet; chlort man dagegen bei Siedetemperatur, so geht es in die Seitenkette. Ganz besonders leicht scheint es in die Seitenkette zu gehen, wenn diese eine Aldehydgruppe ist, und auf die Art Säurechlorid zu liefern. So ist Benzoylchlorid zuerst

---

[1] *Ann.* 246. 98. — [2] *J. pr. Ch.* 144. 22.
[3] *Ann.* 139. 332.

ıf diese Weise dargestellt worden. LIEBIG und WÖHLER[1] :hielten es, als sie in bis zum Sieden erhitzten Benz- ldehyd Chlorgas so lange einleiteten, als sich Salzsäure ntwickelte, und das Produkt hernach rektifizierten

$$C_6H_5 . COH + Cl_2 = C_6H_5 . COCl + HCl.$$

Jetzt scheint es technisch wieder nach diesem Ver- ahren gewonnen zu werden.

Die Einwirkung des Chlors in direktem Sonnenlicht st stets lebhafter, als im zerstreuten Tageslicht. So wirkt s auf Chloroform, welches dabei in Tetrachlorkohlenstoff ibergeht, nur unter dieser Bedingung.

Sind feste Körper zu chlorieren, so löst man sie in Wasser, Eisessig, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitro- benzol, Äther, und verfährt mit den Lösungen wie mit Flüssigkeiten. Als Zeichen, daſs ein Körper nicht mehr im stande ist Chlor aufzunehmen, betrachtet man die von freiem Chlor herrührende grünliche Färbung der Flüssigkeit. Solchen Überschuſs kann man z. B. durch Zugabe von etwas schwefliger Säure, resp. durch Erwärmen oder durch einen lebhaften Luftstrom entfernen, und erkennt man in letzterem Falle die vollständige Ent- fernung am Nichtmehreintritt der Jodkaliumstärkereaktion.[2] Auch Schütteln mit Quecksilber nimmt ihn fort; dann muſs man aber beachten, daſs, wenn derartige Lösungen mit Äther ausgeschüttelt werden, in diesen Chlorquecksilber mit übergeht.

Bei gelösten Körpern ist natürlich ebenfalls die Temperatur, bei welcher chloriert wird, und das an- gewandte Verdünnungsmittel, ganz abgesehen von der Stellungsisomerie, oft von groſser Wichtigkeit. So lieſs sich Acetparatoluid nur mit äuſserst schlechter Ausbeute chlorieren, solange man die Einführung des Halogen bei 0° in eisessigsaurer Lösung — andere Lösungsmittel erwiesen sich als noch ungünstiger — vornahm. Durch Abspaltung der Acetylgruppe kam man dann zum

[1] *Ann.* 3. 262. — [2] *B.* 22. 2525.

Metachlorparatoluidin.[1] Dagegen gewann ERDMANN[2] dies Körper mit Leichtigkeit, als er 100 g p-Acettoluid 100 ccm Eisessig heifs löste und nun Chlor, das se rasch absorbiert wird, durchleitete, wobei das Mater ohne äufsere Erwärmung sich im Sieden erhielt. A 1 kg technischem Paratoluidin wurden so 400 g inn halb 7 Graden siedendes m-Chlor-p-toluidin gewonne Zu diesem ERDMANNschen Verfahren bemerkt jedo LELLMANN,[3] dafs es infolge der hohen Temperatur, b der es sich vollzieht, kein genügend reines Produ gäbe, und dafs man die Ausbeute auf 40—42%, st der nach E. erhaltenen 38% bringen könne, wenn m 50 g p-Acettoluid in 400 g Eisessig löst und das Chl mit 2 Volumen Kohlensäure verdünnt, in die abgeküh Flüssigkeit leite.

Sehr selten wird man als Lösungsmittel Schwefelsäu verwenden. So soll man beispielsweise Phtalsäureanhydri mit Schwefelsäure von 50—60% Anhydridgehalt a 60° erwärmen und unter Zusatz von etwas Jod Chl einleiten, wobei die Temperatur allmählich auf 180—20 gesteigert wird. Das Verfahren liefert Tetrachlorpht säure (und man kann nach demselben auch Tetrabro und Tetrajodphtalsäure gewinnen).

HAFNER[5] hat basische Körper wie Anilin, Toluid bei Gegenwart von viel Schwefelsäure, die er in v schiedenen Stärkegraden verwendete, zu chlorieren v sucht, aber einen Erfolg nicht erzielt. Dagegen kam CLAUS und PHILIPSON[6] zum Dichlornaphtylamin, als β-Naphtylaminsulfat in dem 50fachen Gewicht 80%i Schwefelsäure suspendierten, und in das mit Eis gekük Gemisch die auf 2 Mol. Chlor berechnete Menge die Gases einleiteten. Beim Eingiefsen des Reaktionsgemisc in Eiswasser fiel das Chlorirungsprodukt aus, welc durch Waschen mit Ammoniakwasser entsäuert und da aus Alkohol umkrystallisiert oder mit Wasserdämp übergetrieben wurde.

---

[1] *Ann.* 168. 196. — [2] *B.* 24. 2767. — [3] *B.* 24. 4111.
[4] *D. R.-P.* 50177. — [5] *B.* 22. 2525. — [6] *J. pr. Ch.* 151.

Unzersetzt schmelzbare Körper werden auch geschmolzen, und durch diese Flüssigkeit wird dann Chlor geleitet. Paranitrotoluol[1] z. B., welches im Ölbade auf 130° erhitzt ist, wird zu seiner Chlorierung unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 160° so lange mit trockenem Chlorgas behandelt, bis die berechnete Zunahme erfolgt ist. Die Reaktionsmasse wird nacheinander mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wiederum mit Wasser ausgewaschen und zum Schlufs aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet sich so Paranitrobenzylidenchlorid, doch scheint die Darstellung der Verbindung auf diesem Wege mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft zu sein. So vermochten ZIMMERMANN und MÜLLER[2] sie so durchaus nicht zu erhalten, kamen aber zu ihr durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Paranitrobenzaldehyd.

Um das Chlor auf möglichst grofse Oberflächen wirken zu lassen, wird man etwa wie CLOËZ[3] verfahren. Er löste Citronensäure in ihrem anderthalbfachen Gewicht Wasser, liefs diese Lösung auf Bimssteinstücke tröpfeln, indem zugleich von unten ihr ein Chlorstrom entgegengeleitet wurde, und erhielt so Pentachloraceton.

Will man eine möglichst durchgreifende Wirkung auf unzersetzt flüchtige Körper erzielen, so wird man das Chlor auf die Substanzen im Gaszustande wirken lassen, indem man es an die Oberfläche des in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben siedenden Körpers leitet. Oder man leitet die Dämpfe der zu chlorierenden Verbindung, mit Chlorgas gemischt durch ein glühendes Rohr,[4] in dessen Inneres man vorher in demselben Gase ausgeglühte Tierkohle giebt. Nach dieser Methode erhält man z. B. mit Leichtigkeit aus Kohlenoxydgas und Chlor das Phosgengas $CO\,Cl_2$, welches man am besten durch Benzol, in dem es aufserordentlich löslich ist, absorbiert.

Kann sich beim Chlorieren einer Flüssigkeit das in Berührung mit Luft selbstentzündliche Monochloracetylen

[1] *D. R.-P.* 24. 152. — [2] *B.* 18. 997. — [3] *B. Par.* 39. 636.
[4] *B. Par.* 27. 113.

entwickeln, wodurch Explosion und Zertrümmerung der Apparate einzutreten pflegt, so muſs während der Reaktion ein starker indifferenter Gasstrom durch die Gefäſse geleitet werden.

Chlor in statu nascendi auf Verbindungen wirken zu lassen, ist schon lange im Gebrauch. So giebt Kolbe[1] im Jahre 1843 an, daſs man das Thiophosgen $CSCl_2$ am vorteilhaftesten erhält, wenn man Schwefelkohlenstoff mit Braunstein und Salzsäure in einem verschlossenen Gefäſse längere Zeit unter Umschütteln stehen läſst, eine Methode, die übrigens heute niemand für die Darstellung dieses Körpers mehr anwenden wird.[2]

Claus[3] hat 10 g Dichlor-α-naphtochinon mit 10 g Braunstein (etwa 90 % MnO_2 enthaltend) und 40 ccm reiner Salzsäure (spez. Gew. 1,2) in geschlossenen Röhren zehn Stunden auf 230° erhitzt und Dichlor-α-naphtochlorochinon $C_{10}H_4Cl_4O_2$ erhalten.

Jetzt arbeitet man gewöhnlich so, daſs man die zu chlorierende Substanz in Salzsäure löst oder aufschwemmt und Kaliumbichromat, Kaliumchlorat resp. Chlorkalk (siehe dort) zugiebt. Hofmann[4] führte auf diese Art Phenol in Chloranil über. Er empfiehlt solche Reaktionen in Schalen vorzunehmen, weil die Heftigkeit der Einwirkung sich bis zu Explosionen steigern kann.

Fischer verfuhr beim Naphtalin folgendermaſsen: Er mischte es, ähnlich wie Depouilly,[5] mit der für gewisse Grade seiner Chlorierung berechneten Menge Kaliumchlorat innig in einer Reibschale (Vorsicht!). Das Gemenge benetzte er mit so viel Wasser, daſs sich kleine Kugeln daraus ballen lieſsen,[6] die er einzeln in konzentrierte Salzsäure brachte, wobei nur sehr wenig Chlorgas entwich. Wandte er das Anderthalbfache der für vier Atome Chlor im Naphtalinmolekül berechneten Menge Kaliumchlorat an, so erhielt er hauptsächlich Naphtalintetrachlorid.

---

[1] *Ann.* 45. 44. — [2] *Ann.* 167. 195. — [3] *B.* 19. 1142.
[4] *Ann.* 52. 58. — [5] *B. Par.* 1865. 4. 10. — [6] *B.* 11. 735.

Wegen der geringen Löslichkeit des Chlors in Wasser wird das Chlorwasser selten als Chlorierungsmittel verwendet. Vielleicht mit Unrecht. WITT[1] giebt an, daſs es, wie anzunehmen, viel weniger energisch wirkt als das gasförmige Element. KÖRNER vermochte z. B. Nitroanilin (1,4) mit gasförmigem Chlor wegen zu starker Verharzung nicht zu chloren. Dagegen erhielt jener ganz glatt und ohne Schmierenbildung den zweifach gechlorten Körper, als er das Nitroanilin in einem groſsen Überschuſs von Salzsäure löste, stark abkühlte und ziemlich rasch so lange Chlorwasser zusetzte, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor roch und einen citronengelben Niederschlag abschied. Jede Erwärmung war vermieden worden, da diese auch hier zur Verharzung führt.

Während nach GAY LUSSAC[2] das Maximum der Absorption des Wassers für Chlor bei 8° liegt, bei welcher Temperatur es drei Volumina desselben absorbiert, erhält man, wenn man bei 0° einen raschen Chlorstrom durch Wasser gehen läſst, bekanntlich Krystalle von der Formel $Cl + 5\,H_2O$, die für Arbeiten bei niederer Temperatur sehr geeignet sein werden.

Sie werden besonders in den Fällen verwendbar sein, in welchen es wünschenswert erscheint, daſs während der Reaktion fortwährend ein Chlorüberschuſs vorhanden ist. Nach STENHOUSE und GROVES[3] läſst sich Tetrachlorbetorcinol $C_8H_6Cl_4O_2$ nur unter dieser Bedingung erhalten. Sie leiteten deshalb einen Chlorstrom durch Wasser, dem der vierte Teil Eis zugesetzt war, und gaben eine erkaltete Lösung von Betorcinol zur Chlorhydratmischung, die im geringen Überschuſs bleiben muſs. Nach 12 bis 20 Stunden hatte sich farbloses Tetrachlorbetorcinol in krystallisiertem Zustande abgesetzt. Ähnlich verfuhr auch DITTE.[4]

Mit in Chloroform gelöstem Chlor — dieses löst bei 0° 28% bei 10° 25% desselben — arbeitete GRIMAUX[5] und führte mit seiner Hülfe im Einschluſsrohr Benzol

---

[1] *B.* 8. 143. — [2] WÜRTZ, *Dict. de chim.* 1. 858.
[3] *Ann.* 203. 291. — [4] *Cr.* 95. 1283. — [5] *B.* 5. 222.

in Benzolhexachlorid, Naphtalin in sein Tetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ über.

Mit verdünntem Königswasser kann man wohl auch Chlor in organische Körper einführen, zugleich pflegt aber auch Stickstoff mit einzutreten, so daſs Derivate von sehr komplizierter Zusammensetzung entstehen.

Eine sehr verwendbare Methode, die in manchen Fällen die einzig zum Ziele führende ist, ist die **Addition von Chlor oder Chlorwasserstoffsäure** an ungesättigte Verbindungen. Gasförmige ungesättigte Körper verbinden sich direkt mit ihm. So lieferten zwei Gase nämlich Chlor und Äthylen im Jahre 1795 DEIMANN und TROSTWYK das „Öl der holländischen Chemiker", das Äthylenchlorid. Zum Zweck der Addition löst man ungesättigte Verbindungen in Wasser, Eisessig, Äther etc. und giebt im gleichen Mittel gelöstes Chlor oder gelöste Chlorwasserstoffsäure zu.

Ob man genügend Chlor zur Lösung des ungesättigten Körpers gegeben hat, kann man fast stets daran erkennen, daſs sie nicht oder kaum mehr im stande ist, verdünntes Bromwasser zu entfärben.

Die β-substituierten Säuren der aliphatischen Reihe, welche also das substituierende Chloratom nicht an demselben Kohlenstoffatom tragen, an welchem die Karboxylgruppe sich befindet, können z. B. nur durch Addition von Salzsäure an die entsprechende ungesättigte Säure erhalten werden. Man kommt also zur β-Chlorpropionsäure $CH_2Cl.CH_2.COOH$, durch Vereinigung der Akrylsäure mit Salzsäure[1]

$$CH_2:CH.COOH + HCl = CH_2Cl.CH_2.COOH.$$

Durch Addition von Salzsäure liefern auch Terpene chlorhaltige Produkte; so teilte DEVILLE[2] bereits im Jahre 1843 mit, daſs Terpen mit Salzsäure zur Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$ zusammentrete, und WALLACH[3] giebt neuerdings an, daſs eine Lösung von Limonen in Eisessig momentan Chlorwasserstoffsäure (ebenso Brom- und

[1] *Ann.* 163. 96. — [2] *Ann.* 71. 348. — [3] *Ann.* 236. 9.

Jodwasserstoffsäure) addiert und den Körper $C_{10}H_{16}\,2HCl$ abscheidet.

Auch noch in anderer Weise dient die **Salzsäure** zur Gewinnung chlorhaltiger Körper.

Läfst man sie auf Alkohole wirken, so geht die Umsetzung so vor sich, dafs ein gechlorter Kohlenwasserstoff und Wasser entstehen $CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O$.

Nach GEUTHER[1] erhält man Chloräthyl am besten durch langsames Erhitzen im Wasserbade von Alkohol, in welchen vorher salzsaures Gas[2] geleitet worden war, Waschen des gasförmig entweichenden Chloräthyls durch viel, etwa 20° warmes Wasser, und Trocknen desselben durch Chlorcalcium. Die beste Ausbeute giebt ein mit 2 Teilen Wasser verdünnter und mit Chlorwasserstoff nahezu gesättigter gewöhnlicher Alkohol.

Der Wasserzusatz zu den Alkoholen ist deshalb nötig, weil diese an und für sich nicht genügend Salzsäure zu lösen vermögen. So teilt MALBOT[1] mit, dafs wenn man 1 l Amylalkohol mit salzsaurem Gas sättigt,

---

[1] *Z. Ch.* 1871. 147.

[2] Salzsaures Gas entwickelt man entweder so, dafs man nach HOFMANN (*B.* 1. 272) einen Kolben bis zu einem Drittel seines Volumens mit roher Salzsäure füllt und dann durch einen Tropftrichter konzentrierte Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,848 zufliefsen läfst. Die nach anfänglicher Neigung zum Zurücksteigen (!) sehr regelmäfsige Salzsäureentwickelung hört erst auf, wenn die Schwefelsäure das spezifische Gewicht 1,566 erreicht hat. Sie enthält dann nur 0,32% Salzsäure. Oder man bringt in einen sehr geräumigen Kolben grobe Salmiakstücke und läfst konzentrierte Schwefelsäure hinzutropfen. — Nach BILTZ (*Zeitschr. physik. Chem.* 2. 965) soll man allerdings derartige Gasentwickelungen im KIPPschen Apparate ausführen, indem er unter Darlegung der Gründe nachweist, dafs alle anderen bisher für den Zweck vorgeschlagenen Apparate diesem bei weitem nachstehen; doch ist dessen Verwendung für die Reaktion zwischen Salmiak und Schwefelsäure insofern nicht ungefährlich, als das in der Schwefelsäure gelöst bleibende salzsaure Gas beim etwaigen Umschütteln sich so plötzlich entwickelt, dafs die konzentrierte Säure aus der oberen Öffnung des Apparates hoch hinaus- und weit umhergeschleudert wird.

[3] *B. Par.* 3. 1. 604.

dessen Volum sich auf 1,7 l erhöht. Trotzdem genügt die HCl-Menge nicht zur völligen Überführung in Amylchlorid, und man mufs noch das halbe Volum des Alkohols an höchst konzentrierter Salzsäure zufügen. Durch Erhitzen dieses Gemisches auf 120—130° erhält man dann bei 97° siedendes, vom Alkohol freies Amylchlorid; steigert man die Temperatur auf 150°, so bilden sich Nebenprodukte.

Von GROVES[1] rührt der Zusatz von Zinkchlorid (siehe auch den Abschnitt „Kondensation") bei dieser Reaktion her. Man verwendet nach ihm 1 Teil geschmolzenes Chlorzink auf 1,5—2 Teile Alkohol und leitet in das siedende Gemisch unter Verwendung eines Rückflufskühlers Salzsäure ein. Anfangs wird das Gas absorbiert, bald aber entweicht ebensoschnell als das Einleiten desselben erfolgt, ein Gasstrom von Äthylchlorür z. B. aus dem Kühler. Auch KRÜGER[2] empfiehlt die Methode, der nach SCHORLEMMER[3] nur der Übelstand anhaftet, dafs, wenn es sich um hoch molekulare primäre Alkohole handelt, das Chlorzink zur Abspaltung von H_2O aus ihrem Molekül Veranlassung giebt, wobei sich dann andererseits ein Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe bilden mufs, welcher sogleich mit der Salzsäure zu einem sekundären Chlorid zusammentritt.

Auch in anderen Körperklassen können auf diese Art Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt werden; so liefert Glykolsäure Monochloressigsäure, und WERIGO und MELIKOFF[4] erhielten, als sie Glycerinsäure $CH_2OH—CHOH—COOH$ längere Zeit mit einem grofsen Überschufs bei 0° gesättigter Salzsäure im Einschlufsrohr erhitzten, eine Chlormilchsäure und Bichlorpropionsäure.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist es, dafs die Haloidsäuren auf die schwefelsauren Diazoverbindungen so einwirken, dafs halogenisierte Körper erhalten werden.

Die Umsetzung der schwefelsauren Diazobenzoesäure z. B. — die man leicht aus der salpetersauren gewinnt,

---

[1] *Ann.* 174. 372. — [2] *J. pr. Ch.* 122. 195. — [3] *B.* 7. 1792.
[4] *B.* 12. 178.

indem man dieselbe, wie alle diese Verbindungen, in möglichst wenig kalter, verdünnter Schwefelsäure (gleiche Teile englische Schwefelsäure und Wasser) löst und die Lösung dann aufeinanderfolgend mit starkem Alkohol und Äther versetzt, wodurch sie alsbald in Krystallen abgeschieden wird — setzt sich nach folgender Gleichung um

$$C_6H_4<^{COOH}_{N=N.SHO_4} + HCl = C_6H_4<^{COOH}_{Cl} + N_2 + H_2SO_4.$$

Auf 1 Teil Diazosäure verwendet man, wie GRIESS[1] angiebt, 3—5 Teile Haloidsäure. Nach beendigter Reaktion, die sich durch Kochen vollzieht, erhält man z. B. einen weißen Krystallbrei von sofort nahezu ganz reiner Chlorbenzoesäure.

Nach BAEYER resp. ZINCKE lassen sich bekanntlich primäre aromatische Hydrazine durch Oxydation leicht in die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe überführen. Führt man die Reaktion aber z. B. statt mit freiem Phenylhydrazin mit dessen salzsaurem Salz aus, so erhält man in fast theoretischer Ausbeute Chlorbenzol. Und zwar verfahren GATTERMANN und HÖLZLE[2] dazu folgender Art:

In einem Kolben von 1,5 l Inhalt, welcher mit Tropftrichter und Kühler versehen ist, wird eine Lösung von 100 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser bis zum beginnenden Sieden erhitzt, und dann eine heiße Lösung von 10 g Phenylhydrazin in 25 ccm konzentrierter Salzsäure (40%) und 100 ccm Wasser hinzufließen gelassen. Unter äußert lebhafter Stickstoffentwickelung und Abscheidung von metallischem Kupfer destilliert mit den Wasserdämpfen ein bei der Rektifikation bei 132° siedendes Öl Chlorbenzol über. Ausbeute 86,4% der Theorie.

Nach WALLACH und KÖLLIKER[3] ist, wenn man 10 Teile reines salzsaures Amidoazobenzol mit 100 Teilen Salzsäure (1,12 spez. Gewicht) am aufsteigenden Kühler kocht, nach wenigen Stunden alles Amidoazobenzol zer-

[1] *B.* 18. 960. — [2] *B.* 25. 1075. — [3] *B.* 17. 396.

legt. Leitet man jetzt einen Dampfstrom durch das Reaktionsprodukt, so geht mit diesem etwas Trichlorhydrochinon über. Ausbeute sehr gering.

Nach LOSANITSCH[1] kann man die Amidogruppe der aromatischen Amine unter Umgehung der Diazotierung durch Halogene ersetzen, indem man ein Gemisch von Halogenwasserstoff und Salpetersäure auf sie wirken läfst. Die Methode scheint nach den mitgeteilten Resultaten nicht sehr empfehlenswert.

Man kann auch von bromierten und jodierten Körpern zu gechlorten in der Art kommen, dafs man sie in Lösung mit Chlorsilber längere Zeit unter häufigem Schütteln behandelt. Unter Bildung von Brom- resp. Jodsilber tritt dann Chlor an die Stelle dieser Halogene. Digeriert man nach CONRAD und ECKHARDT[2] z. B. die heifse wässerige Lösung von Oxychinaldinjodmethylat mit der nötigen Menge frisch gefällten Chlorsilbers und engt die abfiltrierte jodfreie Flüssigkeit etwas ein, so erhält man gut ausgebildete Krystalle von Oxychinaldinchlormethylat.

Auch gasförmiges Chlor vermag natürlich die anderen Halogene auszutreiben; so gelangte WEITZ[3] zum Tetrachlorthiophen, indem er durch Dibromthiophen bis zur vollständigen Austreibung des Broms einen starken Chlorstrom leitete, wobei mit Eiswasser gekühlt ward, und das Reaktionsprodukt hernach längere Zeit mit alkoholischem Kali kochte, um Additionsprodukte zu zerstören. Schliefslich lieferte die fraktionierte Destillation reines C_4Cl_4S.

Statt auf freie Säuren ist es manchmal vorteilhafter das gasförmige Chlor auf deren Silbersalze, die man in Äther[4] oder Chloroform aufschwemmt, wirken zu lassen; man kommt dann ebenfalls zu den gechlorten Säuren. Läfst man es mit den trockenen Salzen in Reaktion treten, so entstehen, wie vorauszusehen, kompliziertere Produkte; so liefert nach KRUTWIG[5] Silberacetat hierbei

[1] *B.* 18. 39. — [2] *B.* 22. 74. — [3] *B.* 17. 795.
[4] *J. pr. Ch.* 140. 111. — [5] *B.* 15. 1340.

Chloracetylchlorid, und nach NEF[1] geht Chloranilsäure in Form ihres Silbersalzes durch Chlor bei Ausschlufs von Wasser in Tetrachlortetraketohexamethylen über.

Manchmal wirkt auch das Chlor — und ebenso das Brom — nur auf die salzartige Verbindung eines Körpers, nicht auf ihn selbst. So kann man Chlornitromethan $CH_2(NO_2)Cl$ nur durch Einwirkung von Chlor auf Nitromethannatrium oder -kalium[2] erhalten. (Siehe Seite 148).

Sollte man in die Lage kommen Chlor in berechneter Menge im Einschlufsrohr entwickeln zu wollen,[3] so verfährt man nach BEILSTEIN so: Man giefst in die Röhre etwa 25 ccm rauchende Salzsäure, über welche man einen Bausch aus Glaswolle schiebt; dann bringt man die zu chlorierende Substanz und zuletzt die berechnete Menge von Kaliumbichromat hinein. Nach dem Zuschmelzen erhitzt man alsdann das Rohr behufs Chlorentwickelung.

Während Chlor auf die gesättigten Körper der aliphatischen Reihe nur substituierend wirken kann und leicht in diesem Sinne reagiert, verläuft seine Einwirkung wegen der doppelten Bindungen in den aromatischen Körpern auf diese mehr im Sinne einer Addition, und so erhält man beim Einleiten von Chlor in Benzol hauptsächlich Benzolhexachlorid. Man erkennt das schon äufserlich daran, dafs keine Salzsäure entweicht, deren Auftreten doch mit jeder Chlorsubstitution verbunden sein mufs:

$$C_6H_6 + Cl_6 = C_6H_6Cl_6$$
$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl.$$

MÜLLER[4] fand nun, als er jodierte Verbindungen der aromatischen Reihe herstellen wollte und diese zu dem Zweck mit Chlorjod behandelte, dafs zwar sehr heftige Einwirkung statthatte, aber nur gechlorte Produkte entstanden. Dies veranlafste ihn das Mittel auch beim Benzol zu versuchen, und wirklich veranlafste die Zugabe von ein wenig Jod zu diesem nach dem Einleiten von

[1] *B.* 25. 842. — [2] *B.* 8. 608. — [3] *Ann.* 179. 287.
[4] *Z. Ch.* 1862. 100.

Chlor eine regelmäfsige Salzsäuregasentwickelung. Hervorgerufen wird die Wirkung durch das sich bildende Chlorjod, welches nach der Gleichung

$$C_6H_6 + ClJ = C_6H_5Cl + HJ$$

unter Jodwasserstoffbildung einwirkt. Dieser geht aber mit dem vorhandenen Chlor nach der Gleichung

$$HJ + Cl_2 = HCl + ClJ$$

immer wieder in Chlorjod über.

Ein so ausgezeichnetes Mittel das Jod für Chlorübertragungen ist, so hat es doch den Nachteil, dafs sich in seiner Gegenwart immer ein wenig jodierte Verbindungen bilden.

Schon früher hatte WÖHLER auf die chlorierende Eigenschaft des Antimonchlorids aufmerksam gemacht, und hatte HOFMANN[1] Tetrachlorkohlenstoff aus Chloroform im zerstreuten Tageslicht so erhalten, dafs er dieses dem Chloroform zusetzte und hierauf Chlor durchleitete. Für aromatische Verbindungen scheint es zu jener Zeit nicht verwendet worden zu sein.

Als sich dann bei Versuchen Molybdänpentachlorid aus Benzol umzukrystallisieren, zeigte, dafs es dieses in der Wärme unter Entwickelung von Strömen von Chlorwasserstoff zersetzte, vermutete LOTHAR MEYER[2] in ihm einen Ersatz für das Jod als **Chlorüberträger**. Versuche ARONHEIMS bestätigten diese Annahme.

Nach ihm absorbieren 500 g Benzol, mit etwa 1% ihres Gewichtes Molybdänpentachlorid versetzt, beim Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflufskühler einen kräftigen Chlorstrom so begierig, dafs lange Zeit nur Spuren von Chlor dem in Strömen entweichenden Chlorwasserstoffgase beigemischt sind.

Auch Schwefelkohlenstoff[3] wird bei Gegenwart dieses Überträgers sehr stark von Chlor angegriffen.

Die schwierige Herstellung des Molybdänpentachlorids[4] legte es nahe, nach Metallchloriden zu suchen, welche so wirksam wie $Mo\,Cl_5$ aber leicht zugänglich sind.

---

[1] *Ann.* 115. 266. — [2] *B.* 8 1400. — [3] *B.* 9. 1788.
[4] *Ann.* 169. 344.

Die Untersuchungen PAGES[1] ergaben, daſs, abgesehen
ɑ $MoCl_5$ und $SbCl_5$, noch $MoCl_3$, $FeCl_3$, $AlCl_3$,
Cl und $TlCl_3$ als wirksame Chlorüberträger in Betracht
mmen.

Namentlich **Eisenchlorid** und die Chloride des Thal-
ums sind empfehlenswert. Mit ihnen geht die Chlo-
ierung sehr rasch und regelmäſsig vor sich. Chlorthallium
ietet aber den weiteren Vorzug, sich von dem Reaktions-
produkt leicht trennen zu lassen, während Eisenchlorid
infolge von Nebenzersetzungen oft erhebliche Rückstände
liefert.

In 75 g Nitrobenzol, welches von Chlor allein nicht
angegriffen wird, wurden 9,56 g wasserfreies Eisenchlorid
eingetragen und bei 100° ein langsamer Chlorstrom durch-
geleitet; die erreichte Gewichtszunahme betrug 82,57 g:
es hatte sich hauptsächlich Tetrachlornitrobenzol gebildet;
wurde das Einleiten bei noch höherer Temperatur fort-
gesetzt, so ging es in Perchlorbenzol C_6Cl_6 über. Nach
dem Auswaschen mit Wasser ward aus Schwefelkohlen-
stoff umkrystallisiert.

Im allgemeinen wird ein Zusatz von 2% trockenem
Eisenchlorid genügen.

BEILSTEIN und KURBATOW[2] arbeiten mit **Antimon-
trichlorid** folgendermaſsen: 20 g Nitrobenzol z. B. werden
mit 40 g $SbCl_3$ erwärmt und durch das Gemisch ein
rascher Chlorstrom geleitet. Sobald der Kolben 68 g
an Gewicht zugenommen hat, wäscht man dessen Inhalt
nacheinander mit Salzsäure, Wasser, Natronlauge und
wieder mit Wasser. Bei der Destillation wird das von
230–245° Übergehende für sich aufgefangen und stark
abgekühlt, worauf sich Metachlornitrobenzol in Krystallen
abscheidet.

Folgendes Verfahren wird im groſsen[3] verwendet:
Eine Mischung von 5 Tln. Phtalsäureanhydrid mit ca.
30 Tln. Antimonpentachlorid wird einige Stunden auf
ca. 200° erwärmt. Unter fortwährendem Erhitzen leitet
man durch die geschmolzene Masse 8 bis 12 Stunden

[1] *Ann.* 225. 199. — [2] *Ann.* 182. 102. — [3] D. R.-P. 32564.

einen Chlorstrom, wodurch beinahe das ganze Quantum des in Arbeit genommenen Phtalsäureanhydrids in die vierfach gechlorte Verbindung umgewandelt wird. Durch Destillation entfernt man zunächst das Antimonpentachlorid (oft gemischt mit Antimontrichlorid), welches für eine neue Operation verwendet wird. Nachdem die Antimonverbindungen übergegangen sind, destilliert dann bei weiterem Erhitzen das Anhydrid der entstandenen Tetrachlorphtalsäure.

Statt der Chloride kann man auch die trockenen Metalle in Pulverform in die Flüssigkeiten eintragen; der Chlorstrom führt sie im Verlauf der Reaktion in die entsprechenden Metallchloride über.

Nach Willgerodt[1] ist die Halogenübertragung der Elemente zum Teil eine Funktion ihrer Atomgewichte.

Willgerodt und Salzmann[2] chlorierten Parabromtoluol z. B. in Gegenwart **metallischen Eisens**. Bald nach Beginn der Chlorentwickelung tritt erhebliche Temperaturerhöhung ein, unter deren Einfluſs das p-Bromtoluol schmilzt; schlieſslich wird es notwendig etwas zu kühlen. Ergiebt die Wägung eine genügende Chlorzunahme, so sistiert man den Prozeſs. Das durch gelöste Eisenverbindungen braun gefärbte Chlorierungsprodukt schüttelt man zu seiner Reinigung mit verdünnter Natronlauge und wäscht es hernach mit Wasser. Bei der fraktionierten Destillation der entwässerten farblosen Flüssigkeit geht der gröſste Teil derselben zwischen 210—220° über, und ist ein Gemisch der beiden nach der Theorie vorauszusehenden Monochlorparabromtoluole.

Petricou[3] erwärmte 400 ccm Benzol nach Zugabe von 90 g granuliertem **Zinn** am Rückfluſskühler unter Durchleiten eines Chlorstromes. Nach 36 Stunden hatte sich Dichlorbenzol, nach 86 Stunden Tetrachlorbenzol gebildet. Die Bequemlichkeit, mit der sich das Chlormetall aus dem Reaktionsgemisch mit Wasser auswaschen läſst, wird wohl durch die Länge des Prozesses fast illusorisch.

---

[1] *J. pr. Ch.* 143. 391. — [2] *J. pr. Ch.* 147. 465.
[3] *B. Par.* 3. 3. 189.

Das **Phosphorpentachlorid** ist ein allgemein für den Ersatz von Hydroxylgruppen durch Chlor verwendbares Agens. CAHOURS[1] hat zuerst es selbst genau und dann seine Einwirkung auf Zimmtsäure, Benzaldehyd u. s. w. untersucht, nachdem DUMAS und PELIGOT es einmal zur Gewinnung von Cetylchlorid aus Cetylalkohol schon 10 Jahre früher (1836) benutzt hatten. Namentlich wird es zur Überführung der Säuren in Säurechloride gebraucht. Der Vorgang vollzieht sich z. B. bei der Bernsteinsäure nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{matrix} + 2PCl_5 = \begin{matrix} CH_2-CO.Cl \\ | \\ CH_2-CO.Cl \end{matrix} + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Läfst man die Einwirkung auf Säureanhydride vor sich gehen, so braucht man nur die Hälfte des Pentachlorids

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O + PCl_5 = \begin{matrix} CH_2-CO.Cl \\ | \\ CH_2-CO.Cl \end{matrix} + POCl_3.$$

(Statt der Säuren kann man auch deren Alkalisalze mit dem Chlorid behandeln

$$C_6H_5.COONa + PCl_5 = C_6H_5.CO.Cl + POCl_3 + NaCl$$

Dies kann von Interesse sein, wenn die freien Säuren schwer wasserfrei zu erhalten sind.)

Das Verfahren ist in allen diesen Fällen derart, dafs man zur trockenen Säure allmählich das Phosphorpentachlorid zusetzt. Falls die Einwirkung sehr heftig, kühlt man, resp. kühlt man die Säure und das Chlorid schon bevor man sie zusammengiebt, möglichst stark ab. Als Apparate dienen Kolben oder Retorten, die mit Rückflufskühlern versehen sind.

PAGANINI[2] fand, dafs die Einwirkung des Pentachlorids übrigens auch auf Oxyazokörper in charakteristischer Weise verläuft. Nach zweistündigem Erwärmen gleicher Moleküle p-Toluazophenol und PCl_5 z. B., auf dem Wasserbade resultierte eine orangerote Schmelze, die durch Behandeln mit Wasser von den überschüssigen Phosphorchloriden befreit wurde. Eine Trennung der beiden bei

[1] *Cr.* 22. 846 u 25. 724. — [2] *B.* 24. 365.

der Reaktion gebildeten Körper liefs sich so ausführen, dafs siedender Alkohol dem chlorierten Körper p-Toluolazochlorbenzol

$$C_6H_4<^{CH_3}_{N=N.C_6H_4Cl}$$

löste, während der aus Aceton umkrystallisierte Rückstand sich als p-Toluolazophenylphosphat $PO(OC_6H_4NNC_6H_4CH_3)_3$ erwies.

Zur Mäfsigung der Einwirkung übergiefst man wohl auch das Phosphorpentachlorid mit etwa seinem fünffachen Gewicht Phosphoroxychlorid und chloriert mit diesem Gemisch, oder man bedient sich des Benzols, Chloroforms, Petroläthers als Verdünnungsmittel.

Baeyer[1] erwärmte 5 g Isatin mit 6—7 g Fünffachchlorphosphor und 8—10 g trockenem **Benzol** in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen. Nach Beendigung der sehr lebhaften Einwirkung erstarrte das Ganze zu braunen Krystallen von Isatinchlorid C_8H_4ClNO. Ausbeute 4 g anstatt 5,5 g.

Geigy und Königs[2] lösten Orthonitrobenzylalkohol, in ähnlicher Weise wie es bei der Darstellung der Chloride der Chinaalkaloide geschieht, in 10 Teilen trockenen **Chloroforms**, trugen dann allmählich unter Abkühlung die berechnete Menge Phosphorpentachlorid ein und zersetzten das gebildete Phosphoroxychlorid durch Zusatz von Wasser. Darauf wurde die Chloroformschicht abgehoben und nach dem Abdestillieren des Chloroforms das Orthonitrobenzylchlorid erhalten.

$$C_6H_4(NO_2)CH_2OH + PCl_5 = C_6H_4(NO_2)CH_2Cl + POCl_3 + HCl.$$

Berkenheim[3] übergofs etwas mehr als die theoretische Menge von Phosphorpentachlorid mit **Petroläther** und trug Menthol in kleinen Portionen unter sorgfältiger Eiskühlung ein, indem er nach jedesmaliger Zugabe das Aufhören der Salzsäureentwickelung abwartete. Nach Entfernung des Petroläthers wurde das erhaltene Produkt destilliert, wobei aus 100 g Menthol 70 g einer bei 209—210° und 15 g einer bei 167—169° siedenden

[1] *B.* 12. 456. — [2] *B.* 18. 2402. — [3] *B.* 25. 686.

ktion erhalten wurden; erstere erwies sich als Menthylrid $C_{10}H_{19}Cl$, letztere als ein Menthen $C_{10}H_{18}$, welches e Entstehung also der wasserentziehenden Einwirkung Pentachlorids auf Menthol $C_{10}H_{19}OH$ verdankt.

WALLACH[1] löste 45 g Fenchylalkohol in 80 g niedrig lendem Petroläther und trug nach und nach 60 g osphorpentachlorid in die Lösung ein. Es findet eine ır lebhafte Reaktion statt, nach deren Beendigung die üssigkeit von den kleinen Mengen nicht verbrauchten ılorphosphors abgegossen, und durch Destillation aus m Wasserbade im Vacuum von Petroläther und hosphoroxychlorid möglichst befreit wird. Das Fenchylılorid ist flüssig, und da es daher durch Krystallisation icht zu reinigen ist, wurde gesucht es durch Destillation nit Wasserdampf von den anhängenden Phosphorverbinlungen vollkommen zu befreien. In der That geht das Chlorid mit den Dämpfen über, und eine fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum liefert es schliefslich ganz rein.

PECHMANN[2] befeuchtete in einem Fraktionirkolben mit angeschmolzener Vorlage 14 g rohe Cumalinsäure mit Phosphoroxychlorid und mischte portionsweise 22 g Phosphorpentachlorid dazu, während gleichzeitig auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wird das Phosphoroxychlorid aus dem Ölbade, der Rückstand im luftverdünnten Raume abdestilliert, und bei 80 mm Druck ging alles bei cirka 180° über. Es gelang aber nicht, das so erhaltene Chlorid der Cumalinsäure völlig von Phosphorverbindungen zu befreien.

Hat man Phosphorpentachlorid in einer der oben erwähnten Arten auf Säuren wirken lassen, so erhält man also ein Gemisch von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid.

Sollte man einen Überschufs von Pentachlorid angewendet haben, so giebt man ein wenig Phosphor zu;

[1] *Ann.* 263. 148. — [2] *Ann.* 264. 282.

hierdurch bildet sich aus diesem Phosphortrichlorid, das als eine bei 74° siedende Flüssigkeit nunmehr leicht abdestilliert werden kann.

Das Gemisch von Säurechlorid und Oxychlorid trennt man, wenn beide unzersetzt flüchtig, durch fraktionierte Destillation, die man, wenn nötig, im luftverdünnten Raum ausführt.

KRAFFT und BÜRGER[1] teilen mit, daſs, wenn man gleiche Moleküle der höheren Homologen der Essigsäure in fein geriebenem Zustande mit Phosphorpentachlorid zusammenbringt, die alsbald beginnende Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und zur Verjagung des Phosphoroxychlorids im luftverdünnten Raume, zuletzt unter nur cirka 15 mm Druck bis gegen 150° erhitzt, das in der Retorte zurückbleibende Öl genau soviel, als der Theorie nach von einem Säurechlorid $C_nH_{2n-1}—OCl$ sich bilden muſs, wiegt. Sie stellten so Laurylchlorid $C_{12}H_{23}OCl$, Myristylchlorid $C_{14}H_{27}OCl$ u. s. w. dar, und die Produkte erwiesen sich unmittelbar als rein.

GRÄBE und BUNGENER[2] erhielten bei der Darstellung des Chlorids der Phenylessigsäure, welches sie durch Destillation reinigen wollten, nur 10% Ausbeute, obgleich die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors den Eindruck einer glatten Reaktion machte. Bei Wiederholung des Prozesses mischten sie gleiche Moleküle der Ausgangsmaterialien, sofort trat die Reaktion wiederum unter Erwärmen ein. Das erhaltene Produkt wurde aber alsdann, um das Phosphoroxychlorid zu verjagen, nicht destilliert, sondern auf 110—120° erwärmt und ein trockener Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis nichts mehr überging. Hierauf blieb das Chlorid in der Retorte in sehr guter Ausbeute kaum gefärbt zurück.

Derartigen Rückstand thut man gut, mit absolutem Äther aufzunehmen, um etwa mitgebildetes Säureanhydrid, dessen Entstehung Phosphorpentachlorid ebenfalls veranlassen kann,

[1] *B.* 17. 1378. — [2] B. 12. 1079.

$$C_2H_4(CO_2H)_2 + PCl_5 = C_2H_4<{CO \atop CO}>O + 2HCl + POCl_3$$

lösen.

Eine ganz andere Art der Entfernung des Phosphorychlorids ist die, daſs man das durch Einwirkung des ıosphorpentachlorids erhaltene Reaktionsgemisch so ıge mit trockenem Petroläther versetzt, als sich die :übung noch vermehrt. Nach kräftigem Umschütteln, ı Phosphoroxychlorid und Petroläther[1] sich nur schwer ischen, setzt sich bei längerem Stehen dann das Säureılorid am Boden ab.

Phosphorpentachlorid führt auch die Sulfosäuren in hloride über, z. B.

$$C_6H_5.SO_3H + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + POCl_3 + HCl.$$

Die Ausführung des Verfahrens ist die gleiche wie ›i den Säuren mit Carboxylgruppen, nur finden sich ıer manchmal Ausnahmen. So kann nach CLAUS und :NYRIM[2] das Chlorid der α-Naphtol-β-sulfosäure nicht ·halten werden, sondern es bleibt, wenn man 1 Molekül ›s Natriumsalzes der Säure mit 1 Molekül Pentachlorid ır Reaktion bringt, ein Teil des sulfosauren Salzes nverändert, während ein anderer Teil in Dichlornaphtol bergeführt wird. Ganz ähnlich verhält sich die β-Naphtol-sulfosäure,[3] dagegen kam ZIELSTORFF[4] zum Chlorid der)iphenyldisulfosäure, indem er deren Kaliumsalz bei 180° rocknete und es hernach mit 2 Molekülen PCl_5 erwärmte. Nachdem das Reaktionsgemisch mit Wasser bis zur neuralen Reaktion gewaschen war, lieferte Umkrystallisieren aus Chloroform den gesuchten Körper in reinem Zustande.

Auch aus Äther, Benzol, Essigsäure, Schwefelkohlenstoff[5] lassen sich solche Sulfochloride umkrystallisieren. So löste JÄKEL[6] z. B. das Tiophendisulfochlorid

$$C_4SH_2<{SO_2Cl \atop SO_2Cl}$$

in Äther, aus dem es dann in Nadeln krystallisierte.

[1] *B.* 8. 301. — [2] *B.* 18. 2926. — [3] *B.* 18. 3157.
[4] *Dissertation.* Greifswald 1890. — [5] *B.* 24. *R.* 654.
[6] *B.* 19. 189.

Sulfochloride sind nämlich, im Gegensatz zu den eigentlichen Säurechloriden, oft von sehr großer Beständigkeit auch gegenüber dem Wasser, so daß man manche von ihnen anhaltend mit diesem, oder besser mit schwachen Alkalien, kochen muß, um sie in die zugehörige Sulfosäure überzuführen.

Barbaglia und Kekulé[1] fanden, daß die Sulfochloride durch Phosphorpentachlorid bei 200° glatt im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5.SO_2Cl + PCl_5 = C_6H_5Cl + SOCl_2 + POCl_3$$

zerlegt werden. Von Michaelis[2] ist die Entstehung dieser Produkte in etwas anderer Weise gedeutet worden.

Königs und Geigy[3] sind auf die Art zu bis dahin unbekannten gechlorten Produkten gekommen, indem sie z. B. das Bariumsalz der Pyridinsulfosäure mit Phosphorpentachlorid auf 200° erhitzten. Die Reaktionsmasse wird in Eiswasser eingetragen und nach Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat konnten sie ein Di- und ein Trichlorpyridin isolieren.

Ähnlich verfuhr Erdmann[4] mit der Naphtylaminsulfosäure.

Phosphorpentachlorid ersetzt in Aldehyden und Ketonen den Sauerstoff durch Cl_2; so liefert Aldehyd Äthylidenchlorid

$$CH_3.CHO + PCl_5 = CH_3.CHCl_2 + POCl_3.$$

Es wirkt auch lebhaft auf Säurecyanide ein. Bei der Behandlung mit Benzoylcyanid entsteht nach Claisen[5] ein gelb gefärbtes Reaktionsprodukt; wird dies auf Eiswasser gegossen, so scheidet sich ein schweres Öl ab, welches vom noch beigemengten Cyanid durch Waschen mit etwas Kalilauge befreit und durch Rektifizieren gereinigt wird. Es erweist sich als Phenyldichloracetonitril

$$C_6H_5.CO.CN + PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.CN + POCl_3.$$

[1] *B.* 5. 876. — [2] *B.* 5. 929. — [3] *B.* 17. 1832.
[4] *B.* 20. 3185. — [5] *B.* 12. 626.

Auf Phenylglyoxylsäureester wirkt es so, dafs es ihn Phenyldichloressigsäureester überführt,

$$C_6H_5.CO.COO.C_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.COO.C_2H_5. + POCl_3$$

r durch fraktionierte Destillation rein erhalten wird.

Von WALLACH[5] rührt die Beobachtung her, dafs das entachlorid, wenn in einem Säureamid mehrere CO-ruppen vorhanden sind, zuerst dasjenige Sauerstoffatom urch 2 Atome Chlor ersetzt, welches sich am gleichen ohlenstoffatom mit der NH_2-Gruppe befindet

$$\begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ | \\ CO.NH_2 \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} COO.C_2H_5 \\ | \\ CCl_2.NH_2 \end{matrix} + POCl_3$$

)xamethan dadurch in Bichloramidoessigsäureester über-eht. Aus 50 g Oxamethan wurden 50 g Chlorprodukt rhalten, die durch Petroläther abgeschieden wurden.

Von Wichtigkeit ist diese Reaktion zur Aufklärung der Jndigsynthese geworden. Versucht man Isatin $C_6H_4\begin{matrix} CO.CO \\ NH— \end{matrix}$ (Pseudoisatin) zu reduzieren, so werden alle Reduktionsmittel sich ausschliefslich auf die CO-Gruppe werfen, die unmittelbar mit dem Benzolrest verbunden ist. Dagegen gelang es BAEYER[2] durch Behandeln des Isatins mit Phosphorpentachlorid und nachherige Reduktion auch die andere CO-Gruppe zu desoxydieren, die mit dem NH in Verbindung steht. Als Zwischenprodukt bildet sich jedenfalls das Imidchlorid des Isatins

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.CCl \\ \diagdown N \diagup\!\!\diagup \end{matrix}$$

Nach COLSON und GAUTIER[3] kann man mittelst des Pentachlorids bestimmte Mengen Chlor in Homologe des Benzols einführen; erst, wenn der Wasserstoff der Seitenketten ersetzt ist, tritt Chlor in den Kern. Man erhitzt u dem Zweck im Einschlufsrohr gegen 200°. Sie erhielten auf diese Art z. B. Hexachlorxylol $C_6H_4(CCl_3)_2$.

---

[1] *B.* 8. 301. — [2] *B.* 11. 1296. — [3] *Cr.* 102. 690

Die häufige Verwendung des **Acetylchlorid** für Acet-lierungszwecke läſst es nicht unangebracht erschein- daraufhinzuweisen, daſs es auch chlorierend wirken kan- Wenigstens erhielt BECKER[1] bei der Einwirkung v- Chloracetyl auf Azobenzol hauptsächlich p-Dichloraz- benzol und p-Chloracetanilid, als er die Körper bei 16- im Einschluſsrohr 4 Stunden aufeinander wirken lieſs.

BREDT[2] fand, daſs, wenn man Lävulinsäure mit eine- Überschuſs von Acetylchlorid (2 Mol.) versetzt, eine - heftige Reaktion eintritt, daſs man sie durch Kühlun- mäſsigen muſs. Nachdem bei der Destillation im Vacuu- das überschüſsige Acetylchlorid und die Essigsäu- verdampft waren, ging der Rest unter 15 mm Druc- bei 80° über, und erwies sich als Lävulinsäurechlorid.

Des **Antimonpentachlorids** als Chlorüberträgers i- bereits gedacht worden. Es kann aber auch selbst a- chlorierendes Mittel dienen. So erhitzte BEILSTEI- 1 Teil p-Chlorbenzoesäure mit 7,5 Teilen von ihm eini- Stunden auf 200°. Den Röhreninhalt befreite er dur- konzentrierte Salzsäure vom Antimon, löste die Säure i- Ammoniak, verdunstete zur Trockene und kam - schlieſslich durch erneuten Säurezusatz zur Dichlo- benzoesäure.

Von MERZ und WEITH[4] ist dies Pentachlorid zu- Perchlorieren, d. h. zur Gewinnung solcher Chlorierung- stufen, bei denen alle doppelten Bindungen des Au- gangsmaterials durch einfache ersetzt sind, verwend- worden. Der zu untersuchende Körper wurde f- gewöhnlich mit sehr viel überschüssiger Antimonve- bindung versetzt, im Einschluſsrohr, wenn nötig, l- 350° erhitzt, und dies so lange fortgesetzt, bis g- keine Chlorwasserstoffentwickelung mehr zu bemerk- war. War die Einwirkung des Chlorids im Anfang - heftig, so wurde der Körper zuerst mit gasförmig- Chlor behandelt. Vom Phenanthrenchinon kamen - so zum Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$; Dibenzyl liefe-

[1] *B.* 20. 2007. — [2] *Ann.* 256. 334. — [3] *Ann.* 179. 284.
[4] *B.* 16. 2870.

erchlorbenzol + Perchloräthan, β-Naphtonitril Perchlorenzol u. s. f.

Im Anschlufs daran hat HARTMANN[1] später auch einige Körper der Fettreihe, Kohlenwasserstoffe, Palmitinsäure, Wachs, der Perchlorierung mittelst jodhaltigem Antimonpentachlorid bei 300—450° unterworfen. Schliefslich liefern alle Perchlormethan und Perchlorbenzol, welche Chlorkohlenstoffe wohl sozusagen die Verbrennungsprodukte aller aliphatischen Körper durch das Chlor sind.

Nach HENRY[2] kann das Antimonpentachlorid auch zum Austausch von Brom gegen Chlor dienen. Erwärmt man nämlich gechlortes Äthylenbromid $CH_2Br—CHClBr$ damit, so erhält man Monobromdichloräthan $CH_2Br—CHCl_2$, und ebenso geht Dibrommethan dadurch in Dichlormethan über.[3]

Chlorkalk dient für sich und bei Gegenwart von Säuren als chlorierendes Mittel.

Erhitzt man nach BEILSTEIN[4] Orthochlorbenzoesäure mit Chlorkalklösung zum gelinden Sieden, so bildet sich leicht Dichlorbenzoesäure, aber es ist schwer die Bildung einer dreifach gechlorten Benzoesäure zu vermeiden.

Nach WITT kommt man folgender Art zu gechlorten Anilinderivaten. Man löst Acetanilid (5 Tle.) in Eisessig (10 Tle.) und Alkohol (10 Tle.) unter Erwärmen, verdünnt diese Mischung mit Wasser (100 Tle.) und setzt zu der auf 50° erwärmten Lösung langsam unter Umschütteln nach und nach 100 Teile einer kalten 10% CaO_2Cl_2 enthaltenden Chlorkalklösung. Alsbald scheidet sich ein schneeweifser aus kleinen Nädelchen bestehender Niederschlag ab, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus warmer Essigsäure oder aus Alkohol sich als reines Monochloracetanilid erweist (siehe auch BENDER, *B.* 19. 2272).

Löst man aber Acetanilid (5 Tle.) in Eisessig (20 Tle.), verdünnt mit Wasser (100 Tle.), erwärmt die Lösung zum Sieden und fügt nun zu der vom Feuer entfernten Lösung nach und nach Chlorkalklösung von der erwähnten

---

[1] *B.* 24. 1025. — [2] *Cr.* 97. 1491. — [3] *Ann. Ch. Ph.* 30. 271
[4] *Ann.* 179. 286.

Konzentration (400 Tle.) hinzu, so tritt nach Zusatz der ersten 100 Tle. ebenfalls eine Fällung ein, welche sich aber schon nach Zusatz der zweiten 100 Tle. in die viel kompakteren Krystalle des Dichloracetanilids verwandelt hat. Man erhitzt nun die Flüssigkeit, falls ihre Temperatur unter 60—70° gesunken sein sollte, auf diesen Grad und fügt die letzte Hälfte der Chlorkalklösung in kleinen Anteilen unter beständigem Schütteln zu. Nach beendeter Operation hat man am Boden ein schweres Öl, welches ein Additionsprodukt Unterchlorigsäuredichloracetanilid ist. Löst man dies in trockenem Äther und entwässert die Lösung durch 2—3stündiges Stehen über Chlorcalcium, so erhält man eine Flüssigkeit, die sich allmählich unter Abscheidung von schönen Krystallen des in Äther schwer löslichen Dichloracetanilids zersetzt. Will man die letztere Operation vermeiden, so unterbricht man den Chlorkalkzusatz schon, wenn die Masse eine breiige Konsistenz angenommen hat und gelb geworden ist.

Tscherniak[1] vermischte 100 g salzsaures Äthylamin $NH_2 . C_2H_5 . HCl$ in Portionen von je 25 g mit 250 g Chlorkalk, der mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt war, in einem gröſseren Kolben und destillierte, solange Öltropfen übergingen. Diese wurden nochmals ebenso mit 250 g Chlorkalk behandelt. Das nun erhaltene Destillat wurde erst mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge, dann mit Wasser geschüttelt und nach dem Trocknen fraktioniert.

In befriedigender Ausbeute war Dichloräthylamin gebildet worden, welchem nach ihm die Konstitution $CH_3 - CH_2 - NCl_2$ zukommt.

Nach Chandelon[2] reagieren alkalische Hypochlorite auf Phenol schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man mit verdünnten Lösungen (3%iges Phenol) in berechneter Menge arbeitet bis zur Bildung von Trichlorphenol. Beim Neutralisieren der nach molekularen Verhältnissen vorgenommenen Mischung von Phenol und Natriumhypochlorit (aus Chlorkalk und Soda) durch Salz-

---

[1] *B* 9. 146. — [2] *B.* 16. 1749.

äure scheidet sich beispielshalber ein gelbes Öl aus, das sich als o-Chlorphenol erweist. Ausbeute ziemlich erheblich.

Wie man sieht, läſst sich Chlorkalk sehr wohl zum Chlorieren verwenden, aber im voraus seine Wirkung zu bestimmen, ist meist schwierig. Von LIEBIG[1] rührt schon die Beobachtung her, daſs Alkohol und Aceton mit ihm Chloroform geben. BELOHOUBEK[2] hat dann gezeigt, daſs wohl Äthyl-, aber nicht Methylalkohol es bei dieser Reaktion liefert, und GOLDBERG[3] kam in einer ausführlichen Arbeit über die Einwirkung von Chlorkalk auf verschiedene Alkohole zu dem Resultat, daſs das Chlor nie an den Karbinolrest tritt, sondern diesen zu Ameisensäure resp. Kohlensäure oxydiert. Nach ihm entspricht folgende Gleichung am meisten den Ausbeuteverhältnissen an Chloroform, wie sie im groſsen erzielt werden, — die im Laboratorium erreichbaren bleiben aber weit hinter diesen zurück:

$$4C_2H_5OH + 16CaOCl_2 = 13CaCl_2 + 3(HCOO)_2Ca + 8H_2O + 2CHCl_3.$$

Man kann auch mit Chlorkalk in Gegenwart von Salzsäure in statu nascendi chlorieren, doch ist die Anwendung von Kaliumchlorat im allgemeinen vorzuziehen.

Im Anschluſs an den Chlorkalk soll die Einwirkung der **unterchlorigen Säure** auf organische Körper besprochen werden.

Nachdem ihre ringsprengende Kraft[4] erkannt, und sie in dieser Beziehung namentlich ein wertvolles Reagens geworden, sollen ihre besten Bereitungsweisen mitgeteilt werden.

Man gewinnt sie 1. nach REFORMATZKY (*J. pr. Ch.* 148. 395) folgender Art: Im Abzuge wird aus einem Kolben von ca. 1,5 l Inhalt Chlor aus einem Gemisch von $HCl + K_2Cr_2O_7$(?) durch eine Wasser enthaltende dreihalsige Flasche in einen Kolben von ca. 1/2 l Kapazität, welcher 1 Vol. HgO und ca. 5 Vol. Wasser enthält, geleitet. Dieser Kolben wird in ein Gemisch von Wasser und Schnee gestellt und mit einem zweifach durchbohrten Stopfen

[1] *Ann.* 1. 199. — [2] *Ann.* 165. 350. — [3] *J. pr. Ch.* 132. 114.
[4] Siehe z. B. *B.* 25. 1493.

versehen. Durch die eine Öffnung geht die Chlor zuführende Röhre bis fast auf seinen Boden, durch die andere eine Glasröhre, welche die Gase in das Abzugsrohr leitet. Erst gegen Ende der Reaktion bedarf es eines zeitweiligen Umschüttelns des Kolbeninhalts. Die Reaktion ist beendigt, sobald das HgO verschwunden ist. Die so erhaltene wässerige Lösung von HClO wird sodann, um die Säure vom $HgCl_2$ zu trennen, der Destillation unterworfen. Während dieser wird die Vorlage ebenfalls mit dem Abzuge verbunden. Selbst gröfsere Quantitäten von HClO sind so leicht darzustellen. Da ein Teil der HClO bei der Destillation sich unter Bildung freien Chlors zersetzt, so erscheint die Entfernung des letzteren von besonderer Wichtigkeit, denn es zeigt sich, dafs man beim Hinzufügen des so erhaltenen Destillates zu einer ungesättigten Verbindung aufser dem Chlorhydrin z. B. noch eine Menge anderer Produkte erhält Zu seiner Entfernung leitet man einfach durch die Lösung so lange einen starken Strom Kohlensäure, bis kein Chlorgeruch mehr wahrnehmbar ist.

2. erhält man bekanntlich eine allerdings stark mit Salzen beladene wässerige Lösung von unterchloriger Säure, wenn man eine Chlorkalklösung mit der genügenden Quantität Borsäure versetzt.

Reformatowsky[1] gofs eine chlorfreie Lösung von unterchloriger Säure in kleinen Portionen in einen geräumigen Kolben, in welchen vorher 20 g Allyldimethylkarbinol mit etwas Eiswasser gebracht waren. Von aufsen wurde der Kolben gleichfalls mit Eiswasser gekühlt. Von der Säure wurde so lange zugegeben, als noch ihr Geruch verschwand, und ihren geringen Überschufs zerstörte er zum Schlufs durch Natriumhyposulfit. Das Filtrat des Reaktionsgemisches wurde mit Äther erschöpft, welcher nach der Verflüchtigung 23 g (statt 30 der Theorie) Monochlorhydrin des Glycerins hinterliefs.

Schlebusch[2] brachte äquivalente Mengen von valeriansaurem Natrium und unterchloriger Säure in wässeriger Lösung zusammen. Er erhielt nach mehrtägigem Stehen im Dunkeln Monochlorvaleriansäure nebst unverändert gebliebener Valeriansäure

$$C_5H_{10}O_2 + ClHO = C_5H_9ClO_2 + H_2O.$$

Die Addition von Unterchlorigsäurehydrat findet nach Carius[3] im allgemeinen an alle organischen Körper statt, welche ihre Elemente noch nicht im Zustande völliger Sättigung enthalten, und zwar kann ein solcher Körper

[1] *J. pr. Ch.* 148. 400. — [2] *Ann.* 141. 323. — [3] *Ann.* 140. 317.

r jede H_2, um welche er sich von der Grenzformel ntfernt, 1 Mol. ClHO aufnehmen; in ähnlicher Weise ermag sich auch chlorige Säure anzulagern.

SCHÜTZENBERGER[1] hat bei sehr niedriger Temperatur wasserfreie unterchlorige Säure auf Essigsäureanhydrid wirken lassen. Die erhaltene Flüssigkeit hat dieselbe Summenformel, wie die Monochloressigsäure, ist aber in ihren Eigenschaften durchaus von ihr verschieden und wird als essigsaures Chlor bezeichnet.

Der **Chlorschwefel** S_2Cl_2 ist zuerst von HEINTZ und dann von CARIUS[2] für die Gewinnung von Dichlorhydrin aus Glycerin empfohlen und bis heute beibehalten worden, sonst hat er bis in die neueste Zeit für chlorierende Zwecke keine Verwendung gefunden. Nach CLAUS[3] vollzieht sich diese Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + 2S_2Cl_2 = C_3H_6Cl_2O + 2HCl + SO_2 + 3S.$$

In einen geräumigen, etwa 2 l haltenden Kolben, der mit einem Kühlrohr verbunden ist, bringt man 800 g Glycerin vom Kochpunkte 195° (?) — nach RÖSSING[4] soll man wasserfreies Glycerin vom Siedepukte 176—177° nehmen — und trägt in dasselbe 2 kg Chlorschwefel ein, während unter fortwährendem starken Umschütteln im Kochsalzbade erhitzt wird. Nach 7—8 Stunden ist die Reaktion beendet, und nun entfernt man das Kühlrohr und erhitzt noch eine Stunde zur Verjagung der schwefligen Säure und der Salzsäure. Nach dem Erkalten setzt man der inzwischen breiartig erstarrten Masse etwa das doppelte bis dreifache Volumen Äther zu, filtriert und destilliert. Durch mehrfache Rektifikation erhält man schliefslich reines bei 179° siedendes Dichlorhydrin.

MORLEY[5] giebt an, dafs die Ausbeute des Verfahrens etwas über 50% der Theorie beträgt.

Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Glykol erhält man Äthylenchlorhydrin, doch haften diesem schwefelhaltige Verunreinigungen an.

---

[1] *Cr.* 52. 135. — [2] *Ann.* 122. 73. — [3] *Ann.* 168. 43.
[4] *B.* 19. 64. — [5] *B.* 13. 222.

$$2 \begin{matrix} CH_2-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{matrix} + 2S_2Cl_2 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + 2HCl + SO_2 + S_3$$

Nach ANGER und BÉHAL[1] wirkt **Schwefeltetrachlorid** auf Eisessig nach der Gleichung

$$SCl_4 + 2CH_3CO_2H = 2CH_3COCl + SO_2 + 2HCl$$

ein. Man bringt zur Ausführung dieser Reaktion 2 Mol. Eisessig in einen Kolben und setzt ihnen 1 Mol. Schwefel oder Chlorschwefel zu, worauf man unter Abkühlung in einer Kältemischung Chlor einleitet, solange dieses absorbiert wird. Nachdem das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, erwärmt man den Kolben, destilliert unter Verwendung eines guten Kühlers und fängt das Destillat in einer mit Eis gekühlten Vorlage auf. Ströme von entweichendem salzsauren und schwefligsauren Gas führen sonst zu viel Acetylchlorid mit sich fort. Alsdann rektifiziert man die unterhalb 60° übergegangene Flüssigkeit, entzieht dem Destillat durch Schütteln mit Quecksilber oder fein verteiltem Kupfer einen schwefelhaltigen Körper, und eine nochmalige Destillation liefert reines Acetylchlorid in einer Ausbeute von 500 g Chlorid aus 600 g Säure.

Leitet man Chlor in eine siedende Mischung von Schwefel und Eisessig, so bildet sich hauptsächlich Monochloressigsäure, vermischt mit etwas Acetylchorid. Da von den Experimentatoren aus 800 g Eisessig nach diesem Verfahren in einem Tage 1 kg Monochloressigsäure gewonnen wurde, ist dies vielleicht die empfehlenswerteste Methode zu deren Darstellung.

Cyanurchlorid liefert, wenn es mit den Natriumsalzen von Säuren mehrere Stunden im Einschlufsrohr auf 100° erhitzt wird, nach SENIER[2] Säurechloride. Ausbeute beim Natriumacetat nur 22% der Theorie, beim Natriumbenzoat dagegen 88%. Der Verlauf der Reaktion ergiebt sich aus der Gleichung

$$C_3N_3Cl_3 + 3C_6H_5COONa = C_3N_3O_3Na_3 + 3C_6H_5COCl.$$

[1] *B. Par.* 3. 2. 144. — [2] *B.* 19. 310.

Die Einführung des **Kupferchlorürs** zur Ersetzung er Amidogruppen aromatischer Verbindungen durch Chlor ihrt von SANDMEYER[1] her. Bei der Einwirkung von Acetylenkupfer auf Diazobenzolchlorid konstatierte er eichliche Bildung von Chlorbenzol, eine Wirkung, die er nur dem unter diesen Bedingungen im Verlaufe der Reaktion sich bildenden Kupferchlorür zuschreiben konnte, und in der Hinsicht angestellte Versuche bestätigten seine Vermutung. Er löste zum Zwecke der Diazotierung 30 g Anilin in 67 g Salzsäure (spez. Gewicht 1,17), die mit 200 ccm Wasser verdünnt war. Hierzu setzte er allmählich unter Kühlung 23 g Natriumnitrit, gelöst in 60 ccm Wasser, und liefs diese Mischung aus einem Scheidetrichter zu einer 10%igen Kupferchlorürlösung in Salzsäure zutropfen, die fast bis zum Kochen erhitzt war. Jeder Tropfen der Diazobenzollösung erzeugte beim Zusammentreffen mit der Kupferlösung für einen Augenblick einen gelben Niederschlag, der sich aber sogleich unter Stickstoffentwickelung und Abgabe von Öl zersetzte. Durch nachherige Destillation mit Wasserdampf erhielt er so 26 g Chlorbenzol.

Die Kupferchlorürlösung für die „SANDMEYERsche Reaktion" bereitet man nach FEITLER[2] am besten so: 250 Tle. $CuSO_4 + 5H_2O$, 120 Tle. NaCl und 500 Tle. H_2O werden zum Sieden erhitzt, dann 1000 Tle. konzentrierte HCl und 130 Tle. Cu in Form von Spänen oder kleinen Stücken zugesetzt und in einem Kolben mit lose aufgesetztem Stopfen bis zur Entfärbung erhitzt. Die vom übrigen Kupfer und Bodensatz in eine vorher mit Kohlensäure gefüllte gewogene Flasche abgezogene Lösung wird mit konzentrierter HCl versetzt, bis alles zusammen 2036 Tle. ausmacht. Die Lösung enthält dann ca. 10% Kupferchlorür und ist in einer verschlossenen Flasche, deren Luft durch Kohlensäure verdrängt war, sehr lange haltbar.

GATTERMANN[3] fand dann bei einem Versuche, 2 Mol. Diazobenzolchlorid durch Einwirkung von Metallen zu

[1] *B.* 17. 1633. — [2] *Z. P.* 4. 68. — [3] *B.* 23. 1218.

Diphenyl zu kondensieren, daſs speziell Kupferpulver schon bei 0° sehr lebhaft auf die Diazoverbindung einwirkt, aber statt des Diphenyls entstand Chlorbenzol. (Im Verfolg der Beobachtung zeigte es sich, daſs auf diesem Wege in gleicher Weise die Amidogruppe des Anilins und seiner Homologen auch durch Brom, Cyan, sowie durch die Nitro- und Rhodangruppe ersetzt werden kann.)

Diese an die SANDMEYERsche erinnernde Reaktion hat vor ihr die Vorzüge, daſs, da sie in der Kälte verläuft, das Erhitzen gröſserer Flüssigkeitsmengen vermieden wird; auch gestalten sich infolge der niedrigen Temperatur die Ausbeuten zum Teil günstiger, und während es nach SANDMEYER erforderlich ist, zunächst das Kupferoxydulsalz der Säure, deren Rest man einführen will, darzustellen, ist dies nach der GATTERMANNschen Methode gar nicht erst nötig.

Das zur Zersetzung der Diazokörper nötige Kupferpulver erhält man durch Einwirkung von Zinkstaub auf Kupfersulfat. Eine kalt gesättigte Lösung von letzterem wird in einer Porzellanschale mit Zinkstaub, welchen man, um sein Zusammenballen zu vermeiden, durch ein feines Sieb unter fortwährendem Umrühren einträgt, versetzt. Mit der Zugabe hört man auf, wenn die Lösung, die sich dabei bis 80° erwärmt, noch eben schwach blau erscheint. Das so erhaltene Kupferpulver, welches äuſserst fein verteilt ist, setzt sich als schwere dunkelrote Schicht auf dem Boden der Schale ab. Nachdem man es durch Dekantieren möglichst ausgewaschen hat, übergieſst man es zur Entfernung von Spuren Zink, die ihm beigemischt sind, wiederum mit Wasser und fügt unter Umrühren so lange verdünnte Salzsäure zu, als noch Aufbrausen stattfindet. Hierauf wird nochmals dekantiert und es schlieſslich an der Saugpumpe bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Wegen seiner leichten Oxydierbarkeit, auch schon im halbtrockenen Zustande, ist es erforderlich, es als feuchte Paste in einem gut schlieſsenden Gefäſse aufzubewahren.

Zur Überführung von Anilin z. B. in Chlorbenzol mit seiner Hülfe wurden zu einer Mischung von 300 g kon-

entrierter Salzsäure (40%) und 150 ccm Wasser 31 g Anilin (1/3 Mol.) hinzugefügt. Vollständige Lösung tritt nicht ein, aber ohne Rücksicht darauf wurde, nachdem das Gemisch durch hineingeworfenes Eis auf 0° abgekühlt war, durch eine gesättigte wässerige Lösung von 23 g Natriumnitrit, die in nicht zu langsamem Tempo unter starkem Rühren zufließen gelassen wurde, die Diazotierung bewirkt.

Die so erhaltene Diazolösung wird dann allmählich mit 40 g des feuchten Kupferpulvers ebenfalls unter fortwährendem Rühren versetzt. Sogleich beginnt die Stickstoffentwickelung. Im Laufe einer halben Stunde ist die Reaktion beendet, was man daran erkennt, daſs das Kupferpulver, welches infolge der Gasentwickelung während der Umsetzung teilweise oben schwimmt, nunmehr, mit dem öligen Chlorbenzol durchsetzt, am Boden liegt. Nach dem Abgieſsen des gröſsten Teils des überstehenden Wassers bläst man das Chlorbenzol mit Dampf ab. Die Ausbeute ist meist etwa gleich der des SANDMEYERschen Verfahrens. Durch Anwendung von weniger Salzsäure oder Kupferpulver wird sie beeinträchtigt.

Ausbeute an o-Chlortoluol aus o-Toluidin 66,3% (SANDMEYER 31,5%), an β-Chlornaphtalin aus β-Naphtylamin 30%, an p-Chlornitrobenzol aus p-Nitroanilin 70% der Theorie.

ANGELI[1] benutzt an Stelle der SANDMEYERschen Lösungen oder des Kupferpulvers Kupfersulfatlösungen, die er mit der nötigen Menge an der betreffenden Halogenwasserstoffsäure etc. und an Natriumhypophosphit versetzt. Seine Versuche ergaben, daſs die Anwendung seiner Methode zur Gewinnung von Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrobenzol aus Anilin sich sehr bequem gestaltet und recht gute Ausbeuten giebt.

Das **Phosphoroxychlorid**, welches meist als Nebenprodukt bei der Säurechloriddarstellung mit PCl_5 erhalten wird, und auch nach ODLING[2] durch direkte Vereinigung von Sauerstoff und Phosphortrichlorid beim Siedepunkt

[1] *B.* 24. *R.* 952. — [2] *A manual of chemistry* 1. 287.

des letzteren dargestellt werden kann, dient zur Gewinnung von Chloriden aus Alkoholen

$$3(C_2H_5[OH]) + POCl_3 = 3C_2H_5Cl + PO_4H_3.$$

Auf Säuren wirkt es nicht, wohl aber auf deren Natriumsalze. Zuerst hat es CHIOZZA[1] für diesen Zweck benutzt. Nach den Untersuchungen GEUTHERS[2] verläuft die Reaktion so, daſs sich dabei metaphosphorsaures Natrium bildet.

$$2CH_3COONa + POCl_3 = 2CH_3COCl + NaCl + NaPO_3.$$

Man verfährt derart, daſs man das Phosphoroxychlorid auf das in einem Kolben mit Rückfluſskühler befindliche fein gepulverte Natriumsalz flieſsen läſst und nach eingetretener Reaktion noch eine Zeit lang im Wasserbade erhitzt.

In neuerer Zeit ist es auch von GABRIEL[3] benutzt worden, um aus dem Homo-o-phtalimid

```
          H
          C
    HC ╱    ╲ C—CH₂—CO
      |      |        |
    HC ╲    ╱ C—CO —NH'
          C
          H
```

welches Kohlenstoff und Stickstoff in der dem Isochinolin eigentümlichen Anordnung enthält, den Sauerstoff zu entfernen. Durch dreistündiges Erhitzen des Einschluſsrohres auf 150—170°, das mit 8 g des Imids und 24 g Phosphoroxychlorid beschickt war, war das Imid in Dichlorisochinolin

```
          H     H
          C     C
    HC ╱    ╲ C ╱   ╲ CCl
      |       ||      |
    HC ╲    ╱ C ╲   ╱ N
          C     C
          H     Cl
```

übergegangen, welches sich, als der Rohrinhalt in das

[1] *Cr.* 36. 655. — [2] *Ann.* 123. 114. — [3] *B.* 19. 1655.

nffache Volum Alkohol gegossen wurde, in Krystallen ›schied.[1]

RUHEMANN[2] erwärmte Iso-p-xylalphtalimidin mit der ›ppelten Menge Phosphoroxychlorid eine halbe Stunde af dem Wasserbade am Rückflufskühler. Durch Zugabe on Alkohol zur klaren gelben Lösung des im überschüssigen Phosphoroxychlorid gebildeten Chlorkörpers rfolgte Zerstörung des Oxychlorids und Abscheidung iner krystallinischen Substanz, welche eine weitere Zugabe on Wasser noch vermehrte. Es war auf diesem Wege ›-Chlor-β-p-Tolylisochinolin entstanden.

[Strukturformel: Iso-p-xylalphtalimidin (Benzolring mit C—CH=C.C_7H_7 und C—CO—NH) war übergegangen in Chlor-p-Tolylisochinolin (Ring mit C.C_7H_7, N, C—Cl)]

Phosphortrichlorid ist ebenfalls geeignet Hydroxylgruppen durch Chlor zu ersetzen, also Alkohole in gechlorte Kohlenwasserstoffe überzuführen. Auch Säuren gehen durch dasselbe nach der Gleichung

$$3CH_3COOH + PCl_3 = 3CH_3COCl + PO_3H_3$$

n Säurechloride über, wie BÉCHAMP[3] zuerst mitteilte. Es wirkt nicht so heftig wie das Pentachlorid, liefert aber als Nebenprodukt an Stelle des flüchtigen Phosphoroxychlorids die phosphorige Säure als nicht-flüchtigen Rückstand, deren Trennung von schwer oder nicht unzersetzt flüchtigen Säurechloriden Schwierigkeiten bereiten kann.

Andererseits liefert jedoch 1 Mol. Phosphortrichlorid 3 Mol. Säurechlorid, während 1 Mol. Phosphorpentachlorid nur 1 Mol. an diesem ergiebt, wie aus den Gleichungen ersichtlich ist.

Nach Versuchen von SCHLAGDENHAUFFEN[4] wird Jodäthyl beim Erhitzen mit wässeriger oder ätherischer Lö-

[1] *B.* 19. 2355. — [2] *B.* 24. 3975. — [3] *Cr.* 42. 224.
[4] *J. B.* 1856. 576.

sung von **Quecksilberchlorid** im Einschlufsrohr b[ei] 100° in Chloräthyl umgewandelt, und nach OPPENHEIM scheint diese Einwirkung des Quecksilberchlorids auf di[e] Jodverbindungen der Alkoholradikale allgemein stat[t]zufinden.

Die Verwendung von **Sulfurylchlorid**[2] hat ver[]schiedentlich zu gechlorten Produkten geführt. So ließ WENGHÖFFER[3] zu einer abgewogenen Menge desselbe[n] das äquivalente Quantum Anilin zufliefsen, das zu[r] Mäfsigung der Einwirkung mit dem sechsfachen Gewicht[e] Äthers verdünnt war. Das Reaktionsprodukt erstarrte und es zeigte sich nach schwieriger Reinigung durc[h] Umkrystallisieren, dafs sich Trichloranilin nach de[r] Gleichung

$$C_6H_5NH_2 + 3SO_2Cl_2 = C_6H_2Cl_3NH_2 + 3SO_2 + 3HCl$$

gebildet hatte.

Ausbeute nur 15% der Theorie.

---

[1] *Ann.* 141. 207.

[2] Der merkwürdigen Kontaktwirkung eines organischen Körper[s] halber, auf welcher die beste Gewinnungsmethode dieser Ver[]bindung beruht, sei dieselbe hier beschrieben. Behandelt ma[n] nämlich nach SCHULZE[4] Kampfer mit gasförmiger schwefliger Säur[e] so wird er anfangs oberflächlich feucht und zerfliefst, wie es scho[n] BINEAU[5] beobachtete, darauf zu einer wasserhellen Flüssigkeit, di[e] noch bedeutende Mengen des Gases aufnimmt, und zwar bis 0,88 Teil vom Gewicht des Kampfers bei 725 mm Luftdruck. In diese Flüssig[]keit, die durch schmelzendes Eis auf 0° gehalten wird, leitet ma[n] nunmehr trockenes Chlorgas, welches rasch absorbiert wird. Ha[t] der Kampfer durch abwechselndes Behandeln mit beiden Gasen sei[n] doppeltes Gewicht an Sulfurylchlorid sich zugesellt, dann verma[g] die Lösung beide Gase zu absorbieren, und die Aufnahme un[d] chemische Vereinigung des Gemisches erfolgt leicht und auch b[ei] raschem Strome vollständig, wenn die Höhe der Flüssigkeitssäu[le] eine genügende und die verteilende Wirkung der Einleitungsroh[r]eine gute ist. Beim Abdestillieren erhält man ein Produkt, welch[es] fast stets etwas Kampfer enthält, doch gelingt es, bei Einhaltu[ng] möglichst niederer Temperatur bisweilen schon bei der erst[en] Rektifikation, — es siedet bei 77° — reines Sulfurylchlorid zu [er]halten. Seinen etwaigen Kampfergehalt verrät es beim Durc[h]schütteln mit Wasser durch zurückbleibende weifse Flocken.

[3] *J. pr. Ch.* 124. 449. — [4] *J. pr. Ch.* 132. 168.

[5] *Ann. Ch. Ph.* 3. 24. 326.

REINHOLD[1] löste Resorcin in dem dreifachen Gewicht ther und liefs langsam Sulfurylchlorid zutropfen. Durch raktionierte Destillation des Reaktionsgemisches kam er um Monochlorresorcin in einer Menge, die etwa der des ngewandten Resorcins gleich war.

$$C_6H_4<^{OH}_{OH} + SO_2Cl_2 = C_6H_3Cl<^{OH}_{OH} + SO_2 + HCl.$$

ALLIHN[2] liefs Sulfurylchlorid zu Acetessigester fliefsen. Die so erhaltene Flüssigkeit ging fast vollständig zwischen 193 und 195° über und erwies sich als Acetmonochloressigester, der nach der Gleichung

$$CH_3CO.CH_2.COOC_2H_5 + SO_2Cl_2 =$$
$$CH_3CO.CHCl.COOC_2H_5 + SO_2 + HCl$$

entstanden war.

ROUBLEFF[3] liefs zu 1 Mol. gut gekühltem Methylacetessigester langsam 1 Mol. Sulfurylchlorid tröpfeln. Nach Zufügen des ersten Drittels beginnt die Reaktion, die unter Entwickelung von salzsaurem und schwefligsaurem Gas dann so lange anhält, als die Zugabe des Sulfurylchlorids dauert. Nach Beendigung dieser erwärmt man auf dem Wasserbade, wäscht in ätherischer Verdünnung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknet die ätherische Lösung mit Calciumchlorid, und kommt schliefslich durch fraktionierte Destillation zum reinen Chlormethylacetessigester.

Das **Sulfuryloxychlorid** SO_3HCl ist wenig für Gewinnung von einfachen Säurechloriden geeignet. Dagegen kann man nach HEUMANN und KÖCHLIN[4] mit ihm die Umwandlung aromatischer Sulfosäuren in Sulfochloride ganz gut bewerkstelligen. Sie mischten z. B. 97 g paratoluolsulfosaures Natrium (1 Mol.) mit 58,25 g Sulfuryloxychlorid (1 Mol.) und trugen das Gemisch in Wasser ein, worauf sich 36,5 g Toluolsulfochlorid abschieden.

Das **Thionylchlorid** $SOCl_2$ ist von denselben Autoren[5] auf sein Verhalten zu einigen organischen Säuren geprüft

---

[1] *J. pr. Ch.* 125. 322. — [2] *B.* 11. 569. — [3] *Ann.* 259. 254.
[4] *B.* 15. 1166. — [5] *B.* 16. 1627.

worden. 10 g Buttersäure reagierten mit überschüssigem Thionylchlorid sofort und gaben 6 g Butyrylchlorid; 10 g Benzoesäure wurden damit am Rückflufskühler gekocht und lieferten 10 g Benzoylchlorid. Ausbeute also sehr gut.

Jodierung.

Jodierungen werden mit **Jod** in festem Zustande ausgeführt. Weit häufiger jedoch dient es dazu in gelöster Form, und dann meist **in Gegenwart von oxydierenden Mitteln oder von Phosphor.**

Als Lösungsmittel verwendet man Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Jodkaliumlösung, Jodwasserstoffsäure, Benzol, Toluol u. s. w.

Seltener gebraucht man für Jodierungszwecke Chlorjod, noch seltener werden Jodphosphonium, Jodstickstoff und ähnliche angewandt.

Manche chlor- und bromhaltige Körper lassen sich durch Jodnatrium (Jodkalium) oder Jodsilber in jodierte Verbindungen überführen.

Aufserdem kommt man zu jodierten Derivaten durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf manche Körperklassen und durch Addition von Jod, Jodwasserstoffsäure, Chlorjod etc. an ungesättigte Verbindungen.

Fischer erwärmte Tolan,[1] welches in Chloroform oder Schwefelkohlenstofflösung von Jod nicht angegriffen wird, mit trockenem Jod bis zum Schmelzpunkt desselben. Es findet lebhafte Wechselwirkung statt, und die Schmelze erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Aus ihr zieht kaltes Chloroform unverändertes Tolan und Jod aus, während der Rückstand sich nach dem Umkrystallisieren als Tolanjodid $C_{14}H_{10}J_2$ erweist.

Ein Zusatz von Eisenjodür oder Quecksilberoxyd (siehe weiterhin) würde derartige Einwirkungen gewifs sehr begünstigen.

---

[1] *Ann.* 211.

BIRKBAUM und REINHERZ[1] ließen Jod auf trockenes nzoesaures und salicylsaures Silber wirken, erhielten bei wohl Jodbenzoesäure und Dijodsalicylsäure, aber in nz ungenügender Ausbeute. Schon früher hatte B.[2] obachtet, daß aus trockenem Silberacetat auf diesem Vege überhaupt keine Jodessigsäure erhalten wird.

Obgleich das Jod in seinem Allgemeinverhalten dem rom und Chlor so sehr ähnlich ist, erzeugt es bei seiner inwirkung auf gelöste organische Substanzen niemals ie diese Substitutionsprodukte, worauf KEKULÉ zuerst[3] usführlich hingewiesen hat.

Der Grund ist darin zu suchen, daß die bei der ubstitution entstehende Jodwasserstoffsäure sofort wieder en Zerfall des Derivates bewirkt, bezw. dessen Entstehung überhaupt verhindert. KEKULÉ wies geradezu ach, daß Jodessigsäure, mit einer konzentrierten Lösung on Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, bereits in der Kälte unter Jodausscheidung wieder in Essigsäure übergeht

$$CH_2J - COOH + HJ = CH_3 - COOH + J_2.$$

Daraus erklärt sich andererseits, daß Basen sich direkt odieren lassen, weil sie die Jodwasserstoffsäure im Entstehungsmomente binden können, und so lieferte ihm Anilin ei direkter Jodierung jodwasserstoffsaures Jodanilin

$$C_6H_5NH_2 + J_2 = C_6H_4JNH_2 . HJ.$$

Zur Eliminierung des Einflusses der Jodwasserstoffsäure ei nicht-basischen Körpern gab er später[4] Jodsäure zu, lie den Wasserstoff der ersteren sofort oxydiert. Als er . B. 20 g Benzol, 15 g Jod und 10 g Jodsäure auf 00—240° im Einschlußrohr erhitzte, erhielt er nunmehr ach der Gleichung

$$5\,C_6H_6 + HJO_3 + 2J_2 = 5\,C_6H_5J + 3H_2O,$$

ie erwartet, Jodbenzol.

Man kann auch so verfahren, daß man Jod und Jodsäure in sehr verdünnter Kalilauge löst und dem zu

[1] *B.* 15. 457. — [2] *Ann.* 152. 116. — [3] *Ann.* 131. 122.
[4] *Ann.* 137. 162.

jodierenden sauren Körper z. B. Phenol zugiebt, worauf man unter stetigem Umrühren die nötige Menge Salzsäure zufügt. Durch Vermehrung der molekularen Mengen von Jod und Jodsäure kann man dabei zu höher jodierten Körpern gelangen.

KEHRMANN und TIESLER[1] erhielten Jodchlordioxychinon, (O; Cl, OH; HO, J; O) indem sie die stark angesäuerte Lösung des Chlordioxychinons tropfenweise mit der im richtigen Verhältnis gemischten Lösung von Jodkalium und jodsaurem Kalium versetzten. Das sich anfangs ausscheidende Jod verschwindet fast momentan, und nach kurzer Zeit fällt die gewünschte Verbindung als Krystallpulver beinahe quantitativ aus.

HLASIWETZ und WESELSKY[2] empfahlen an Stelle der Jodsäure die Verwendung eines leicht reduzierbaren Metalloxyds, dessen Jodid unlöslich ist, als welches sich am besten auf nassem Wege dargestelltes Quecksilberoxyd nach ihnen eignet.

Man trägt z. B. in eine in einem Kolben befindliche alkoholische Phenollösung Jod und Quecksilberoxyd unter fortwährendem Schwenken in kleinen Portionen ein; vom Quecksilberoxyd immer nur so viel, daſs sich die braune Flüssigkeit wieder entfärbt. Die Reaktion verläuft dabei schnell und unter Erwärmen der Flüssigkeit, welche man durch Abkühlen mäſsigt. Wenn man die Materialien auch nach der Gleichung

$$2C_6H_6O + HgO + J_4 = 2C_6H_5JO + HgJ_2 + H_2O$$

verwendet, bildet sich doch immer etwas Dijodphenol, das man fast ausschlieſslich erhält, wenn man die Körper im Verhältnis der Gleichung

$$2C_6H_6O + 2HgO + J_8 = 2C_6H_4J_2O + HgJ_2 + 2H_2O$$

aufeinander wirken läſst.

TÖHL[3] gab 25 g Jod, 250 ccm Petroläther, 20 g Durol und 11 g Quecksilberoxyd zusammen. Nach dreiwöchentlichem Stehen wusch er die Lösung mit Natronlauge. Alsdann destillierte er den Petroläther ab, und

---

[1] *J. pr. Ch.* 148. 487. — [2] *C.* 1870. 63. — [3] *B.* 25. 1522.

ıf **dem Wege** der fraktionirten Destillation kam er zum **oddurol** (siehe Seite 205).

Löst man Orcin in Äther (6 Teile) und fügt Jod 2 Teile) hinzu, schüttelt, bis alles Jod gelöst ist, und rägt dann allmählich fein gepulverte Bleiglätte ein, so erfolgt eine heftige Reaktion, und man erhält nach STENHOUSE[1] Monojodorcin $C_7H_7JO_2$.

Bringt man nach CLERMONT und CHAUTARD[2] 200 g Aceton nebst 100 g Jod und 40 g Jodsäure in einen Kolben und erhitzt nach 8tägigem Stehen 2—3 Stunden am Rückflufskühler, so fällt auf Wasserzusatz Jodaceton C_3H_5JO, eine recht unbeständige Substanz, aus. Auch wollen sie nach dieser Methode[3] zufolge der Gleichung

$$5(C_2H_4O) + J_4 + HJO_3 = 5C_2H_3JO + 3H_2O,$$

nachdem das Gemisch acht Tage bis zum Verschwinden des Jods gestanden hatte, Jodaldehyd erhalten haben.

Hinsichtlich der Verwendung **des Jods in Lösungsmitteln** wäre zu bemerken, dafs manche Flüssigkeit selbst Jod löst, man in solchen Fällen also ein besonderes Lösungsmittel vermeiden kann.

CURTIUS[4] behandelte die alkoholische Lösung des Diazoacetamids mit Jod und bekam nach der Gleichung

$$CHN_2CONH_2 + J_2 = CHJ_2CONH_2 + N_2$$

Dijodacetamid.

SCHALL[5] suspendierte 20 g völlig trockenes Phenolnatrium in 300 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff und gab allmählich 45 g trockenes Jod zu. Es hatte sich reichlich Jodphenol gebildet, dessen Trennung aber von den zugleich entstandenen Verbindungen recht umständlich ist.

BAEYER[6] fügte zu der noch feuchten Kupferverbindung des Propargylsäureesters eine Lösung von Jod in Jodkalium zu, solange die Farbe des Jods schnell verschwand. Der entstandene Niederschlag wurde durch

---

[1] *Ann.* 171. 310. — [2] *Cr.* 100. 745. — [3] *Cr.* 102. 119.
[4] *B.* 18. 1285. — [5] *B.* 16. 1897. — [6] *B.* 18. 2274.

Abpressen von Wasser befreit und nach Zusatz einiger Tropfen Alkohol zwanzigmal mit Äther ausgezogen. Dieser hinterließ nach dem Verdunsten den Jodpropargylsäureester $J - C \equiv C - COO.C_2H_5$.

Nach FISCHER[1] vollzieht sich die Wechselwirkung zwischen Phenylhydrazin und Jod vorwiegend derart, daß außer Jodwasserstoff Diazobenzolimid und Anilin entstehen gemäß der Gleichung

$$2C_6H_5NH.NH_2 + J_4 = 3HJ + C_6H_5NH_2HJ + C_6H_5N_3.$$

Diese Reaktion scheint aber nach MEYER[2] nur einzutreten, wenn ein Überschuß von Phenylhydrazin vorhanden ist. Läßt man umgekehrt auf eine mindestens 2 Mol. Jod enthaltende Lösung 1 Mol. Phenylhydrazin einwirken, so scheidet sich dagegen unter Stickstoffentwickelung Jodbenzol aus

$$C_6H_5NH.NH_2 + J_4 = 3HJ + N_2 + C_6H_5J.$$

Als MEYER nämlich 18,5 g Jod mittelst Jodkalium in Lösung brachte, dazu 4 g Phenylhydrazin, in viel Wasser gelöst, allmählich zufügte und zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt hatte, ging das abgeschiedene dunkel gefärbte Öl nach dem Trocknen großenteils konstant über und erwies sich als Jodbenzol. Ausbeute 6,5 g statt 7,4. Bei sehr starker Verdünnung ($^1/_{10}$ Normal-Jodlösung) geht die Reaktion völlig quantitativ vor sich.

Jodkaliumlösung kann dazu dienen einen eventuellen **Überschuß von** zugesetztem **Jod** zu entfernen, den man auch mit einem Wasserdampfstrom oder mit Quecksilber u. s. w. fortnimmt, wenn die Anwendung von Alkalien nicht angebracht ist. PARTHEIL[3] entfärbte eine jodhaltige Lösung mit Hülfe von Schwefelwasserstoff und verjagte dessen Überschuß mittelst Kohlensäure.

Bei Gegenwart von **Phosphor** läßt man das Jod hauptsächlich auf Alkohole wirken, die dadurch in gejodete Kohlenwasserstoffe nach der Gleichung

---

[1] *B.* 10. 1335. — [2] *J. pr. Ch.* 144. 115. — [3] *B* 24. 636.

$$3CH_3CH_2OH + P + J_3 = 3CH_3CH_2J + PO_3H_3$$

›ergehen.

Das Verfahren rührt von SERULLAS her.[1]

Nach HOFMANN[2] verfährt man bei Anwendung gelben 'hosphors folgendermaſsen: Man übergieſst ihn in einer ubulierten Retorte mit etwa dem vierten Teil des an- ;uwendenden Alkohols; der Hals der Retorte mündet ın einen guten Kühlapparat, während durch den Tubulus ein Scheidetrichter führt. Man erhitzt nunmehr die Retorte im Wasserbade und läſst, sobald der Phosphor geschmolzen ist, eine Lösung von Jod in den übrigen drei Vierteilen des Alkohols langsam aus dem Trichter in die Retorte treten. Augenblicklich erfolgt die Reaktion, und eine Lösung von Jodäthyl in Alkohol destilliert fast ebenso schnell über, als die Lösung von Jod in Alkohol einströmt. Das Jod ist verhältnismäſsig wenig löslich in Alkohol, es bleibt daher nach Verwendung der ganzen disponiblen Alkoholmenge stets eine sehr beträchtliche Quantität ungelöst; es löst sich dagegen mit auſserordentlicher Leichtigkeit in Jodäthyl, und man braucht daher nur das erste Destillationsprodukt auf das zurückgebliebene Jod zu gieſsen, welches alsbald gelöst und, durch den Trichter flieſsend, augenblicklich in Jodäthyl verwandelt wird. Das Destillat wird schlieſslich mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Geeignete Verhältnisse für Jodmethyl sind 1000 g Jod, 500 g Methylalkohol und 60 g Phosphor. Ausbeute 94 bis 95% der Theorie.

Für Jodäthyl 1000 g Jod, 700 g Alkohol und 50 g Phosphor, Ausbeute 96—98% der Theorie wegen der geringeren Flüchtigkeit des Jodäthyls. Das Jodäthyl ist übrigens zuerst von GAY-LUSSAC 1835 dargestellt worden.

Nach BEILSTEIN[3] verfährt man unter Verwendung roten Phosphors in der Art, daſs man in einer mit Kühler verbundenen Retorte 10 Teile roten Phosphor mit

[1] *Ann. Ch. Ph.* 25. 223. — [2] *Ann.* 115. 273.
[3] *Ann.* 126. 250.

50 Teilen Alkohol von 0,83 spezifischem Gewicht übergiefst und in Portionen 100 Teile trockenes Jod einträgt. Nach 24stündigem Stehen destilliert man dann das Jodäthyl ab. Das Destillat wird mit ganz wenig Natronlauge versetzt, um etwa noch gelöstes Jodäthyl zu fällen und es zugleich zu entfärben. Durch erneute Destillation wird es ganz rein erhalten. Ausbeute ebenfalls fast theoretisch. — Alles Jodäthyl färbt sich beim Stehen allmählich rötlich, was aber nicht eintritt, wenn man in dasselbe einen blanken Kupferdraht legt.

Walker[1] empfiehlt als Apparat einen der für Fettextraktionen üblichen zu verwenden. In den unteren Kolben bringt man den Phosphor nebst dem Alkohol und in den Extraktionsraum das Jod. Die Ausbeute soll 570 g Jodäthyl aus 500 g Jod betragen.

Nach V. Meyer[2] kommt man folgender Art zur β-Jodpropionsäure: Man oxydiert Glycerin in der üblichen Weise mit Salpetersäure (siehe dort), dampft die erhaltene Flüssigkeit ein, vertreibt die Salpetersäure auf dem Wasserbade und gewinnt so einen Sirup, den man wieder auf ein spezifisches Gewicht von genau 1,26 verdünnt. Die erhaltene Lösung giefst man in Mengen von 30 ccm auf eine Portion von Jodphosphor, die jeweilen im Reaktionskolben aus je 50 g Jod und 6,5 g gelbem Phosphor bereitet ist. Die Reaktion tritt entweder von selbst ein, oder wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet. Nachdem der sehr stürmische Verlauf derselben vorüber ist, läfst man erkalten und findet dann nach einiger Zeit den Inhalt des Reaktionsgefäfses durch Ausscheidung grofser fast farbloser Blätter von Jodpropionsäure erstarrt, welche nach einmaligem Krystallisieren aus Wasser rein sind, für die meisten Zwecke aber nach dem Abpressen und Trocknen verwendet werden können.

Feste Alkohole schmilzt man mit dem Phosphor zusammen und giebt dann das Jod hinzu. So erhitzten Hell und Hägele[3] Myricylalkohol mit gewöhnlichem

---

[1] *Ch. Z.* 1892. 1057. — [2] *B.* 19. 3295. — [3] *B.* 22. 503.

hosphor im Ölbade auf 130—140° und trugen Jod in leinen Portionen ein, bis dauernd violette Dämpfe sich u entwickeln begannen. Nachdem mit dem Erwärmen och bis zum Aufhören der Gasentwickelung fortgefahren var, wurde schliefslich die erkaltete rotbraune Schmelze nit Wasser ausgekocht, und erwies sich ihr Rückstand, ler aus Alkohol und Petroläther umkrystallisiert wurde, ls reines Myricyljodid.

Auch sonst ist das Zusammenschmelzen fester Körper mit Jod bei Gegenwart von Überträgern für Jodierungszwecke sehr empfehlenswert. 20 g Phenylpropiolsäure lieferten z. B. nach mehrmonatlichem Stehen mit Jod in einer Schwefelkohlenstofflösung nur 1,5 g Dijodid, während Additionsprodukte auf diesem Wege in kürzester Zeit gewinnbar sind. So bekamen LIEBERMANN und SACHSE,[1] als sie die Säure mit molekularen Mengen Jod und etwas **Eisenjodür** ca. eine Stunde auf 140—145° erhitzten, leicht und schnell Dijodphenylpropiolsäure, und das entsprechende Produkt der Behenolsäure bildet sich schon bei 100°.

Joddurol, dessen zeitraubende Darstellung auf nassem Wege schon erwähnt ist, erhält man ebenfalls in kürzester Frist, wenn man Durol mit Jod unter allmählichem Eintragen von Quecksilberoxyd, bis das Halogen verbraucht ist, zusammenschmilzt.[2]

Aufser dem Phosphor benutzt man als Jodüberträger also noch **Eisenjodür,** während Aluminiumjodid und Eisenchlorid wenig brauchbar sind.

Wie LOTHAR MEYERS[3] Versuch zeigt, erfolgt die Einwirkung von Jod auf Benzol in Gegenwart dieses letzteren im Einschlufsrohr wahrscheinlich nach der Gleichung

$$3C_6H_6 + 3J_2 + FeCl_3 = 3C_6H_5J + 3HCl + FeJ_2 + J.$$

Der Verlauf der Reaktion ist also kompliziert und scheint auch wenig sicher, und GUSTAVSON[4] hat speziell die

[1] *B.* 24. 4113. — [2] *B.* 25. 1523. — [3] *Ann.* 231. 195.
[4] *B.* 9. 1607.

geringe Brauchbarkeit des Aluminiumjodids für unseren Zweck festgestellt.

Das wasserfreie Eisenjodür haben LIEBERMANN und SACHSE[1] auch für Jodierung auf nassem Wege verwendet. Etwa 10% desselben, vom Gewichte der verwendeten Propiolsäure gerechnet, einer kalten Schwefelkohlenstofflösung dieser, die zugleich die nötige Menge Jod enthielt, zugesetzt, genügten, um nach 24 Stunden bereits 3,5 g Jodid zu bilden, während in 10 Tagen die Umwandlung so gut wie vollständig war.

Nach NEUMANN[2] ist die Schwefelsäure insofern ein Überträger, als es mit ihrer Hülfe gelingt, von manchen monosubstituierten zu disubstituierten Jodderivaten zu kommen. Zu 50 g konzentrierter Schwefelsäure fügte er 50 g Jodbenzol und erwärmte das Gemenge unter öfterem Schütteln 2 Stunden auf 170°. Das beim Erkalten erstarrte Reaktionsgemisch wurde mit Wasser gewaschen, und nach der nötigen Reinigung ergab sein Rückstand 20 g reines Paradijodbenzol, dessen Entstehung die Gleichung

$$2C_6H_5J + H_2SO_4 = C_6H_4J_2 + C_6H_5SO_3H + H_2O$$

ausdrücken soll. Auch vom Jodtoluol und Jodphenol ausgehend wurden so Disubstitutionsprodukte erhalten.

HAMMERICH[3] übergoſs Jod-m-xylol mit der dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und lieſs das Gemisch unter öfterem Schütteln 6 Wochen stehen. Darauf wurde die überschüssige Schwefelsäure vom Bodensatz getrennt, letzterer mit Wasser ausgewaschen, mit unterschwefligsaurem Natrium entfärbt und im Vacuum destilliert, was zur Gewinnung des Dijodxylols führte.

Vorzügliche Ausbeuten an jodierten Phenolen erhält man jedenfalls nach dem Verfahren von MESSINGER und VORTMANN.[4] Erwärmt man nach ihnen eine alkalische Phenollösung auf 50—60° und fügt einen gehörigen Überschuſs von Jod hinzu (8 Atome Jod auf 1 Mol. Phenol in 4 Mol. Kaliumhydroxyd gelöst), so fällt ein dunkel-

[1] *B.* 24. 4113. — [2] *Ann.* 241. 37. — [3] *B.* 23. 1635.
[4] *B.* 22. 2312 u. *D. R. P.* 61575.

ter Niederschlag, der sich gröſstenteils in Kalilauge st. worauf durch Fällung mit Säuren Trijodphenol $_6H_3J_3O$ gewonnen wird. Thymol geht hierbei in die hijodverbindung $C_{10}H_{12}J_2O$ über.

Sehr merkwürdig ist, daſs eine geringe Abänderung .ieses Verfahrens dahin führt, daſs die Jodierung nicht ıur im Kern statthat, sondern sich auch auf den Hydroxylwasserstoff des betreffenden Phenols erstreckt.

Man erhält z. B. Jodthymoljodid,[1] indem man entveder zu einer wässerigen Lösung von Jod in Jodalkalien ›ine alkalische Lösung des Phenols bei 10—30° flieſsen äſst, oder zu dessen alkalischer Lösung Jod frei machende Mittel wie Chlor, Chlorkalk, Natriumhyposulfit setzt. In derselben Weise lassen sich auch Jodsalicylsäurejodid[2] ınd ähnliche Verbindungen gewinnen.

Alle Alkaloide addieren direkt Jod (ebenso Chlorjod siehe weiterhin), wenn man Lösungen der Salze der Alkaloide mit der entsprechenden Menge Jodes in Jodkalium gelöst versetzt; Jörgensen[3] erhielt sogar Tarkoninheptajodid $C_{12}H_{12}NO_3J_7$. Auch Tetrammoniumbasen zeigen diese Eigenschaft, wie das Teträthylammoniumtrijodid Marquarts[4] beweist. Einhorn[5] fällte das von ihm in Lösung erhaltene Anhydroecgonin mit in Jodwasserstoff gelöstem Jod geradezu quantitativ als Perjodid.[6]

Auch den Metallverbindungen der Säureamide scheint ıach Tafel und Enoch[7] diese Additionsfähigkeit eigen u sein. So gewannen sie Acetamidquecksilberjodid $(CH_3CONH)_2HgJ_2$ und ähnliche Verbindungen.

---

[1] *D. R.-P.* 49739. — [2] *D. R. P.* 52833.
[3] *J. pr. Ch.* 109. 433. — [4] *J. pr. Ch.* 110. 433.
[5] *B.* 20. 1221.
[6] Es mag an dieser Stelle noch mitgeteilt werden, daſs Alkaide auch Wasserstoffpolysulfid addieren. Versetzt man z. B. ıch Schmidt (*Ar.* 25. 149) eine mäſsig warme alkoholische Lösung on Berberinchlorhydrat oder -sulfat mit gelbem Schwefelammonium, scheiden sich alsbald braune Krystalle eines Berberinpolysulfids $(C_{20}H_{17}NO_4)_2H_2S_6$ aus, und Strychnin liefert unter denselben Bengungen $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2S_6$.
[7] *B.* 23. 1552.

Durch Addition von Jod an ungesättigte Körper gelangt man natürlich auch sonst zu jodierten Verbindungen; an dreifache Bindungen gelingt es aber nur 2 Atome heranzubringen. Leitet man also z. B. Acetylen in mit Jod versetzten absoluten Alkokol, so erhält man nur Acetylendijodid

$$HC \vdots CH + J_2 = JHC : CHJ,$$

und erhitzt man Propargylsäure[1] $CH \vdots C.COOH$ mit der molekularen Menge Jod selbst in Chloroformlösung 6 Stunden auf 100°, so bekommt man doch nur Dijodakrylsäure $CHJ : CJ.COOH$.

Vermittelst der Einwirkung der **Jodwasserstoffsäure** auf Diazokörper kommt man allgemein zu jodsubstituierten Produkten, wie schon Griess angegeben hat.

$$C_6H_5N : N.NO_3 + HJ = C_6H_5J + N_2 + HNO_3.$$

Gabriel und Herzberg[2] z. B. erwärmten das Nitrat der o-Diazozimmtsäure mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, allmählich und filtrierten nach erneutem Wasserzusatz nach Beendigung der Stickstoffentwickelung. Die vom ausgeschiedenen Jod herrührende Färbung nahmen sie durch etwas Natriumhyposulfit fort. Durch Umkrystallisieren erhielten sie die Jodzimmtsäure $JC_6H_4.C_2H_2.COOH$ rein.

Manches Mal verläuft diese Reaktion geradezu überraschend glatt, so z. B. in dem Falle, als Hähle,[3] sich an eine Angabe von Schmitt[4] haltend, Nitrodiazophenolchlorid mit Jodwasserstoff behandelte. Da bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion zu heftig verlief, trug er die Diazoverbindung allmählich in die entsprechende Menge eiskalter Jodwasserstoffsäure ein. Nach Austreibung des letzten Restes an Stickstoff aus der Flüssigkeit durch Erwärmen fiel dann das Nitrojodphenol auf Wasserzusatz fast quantitativ aus. Zu jodierten

---

[1] *B.* 24. 4120. — [2] *B.* 16. 2037. — [3] *J. pr. Ch.* 151. 72.
[4] *B.* 1. 68.

örpern gelangt man natürlich auch nach dem SANDMEYERschen oder GATTERMANNschen Verfahren[1] (siehe e Abschnitte „Chlorieren“ und „Bromieren“). Letzterer erwendete zur Gewinnung von Jodbenzol aus Anilin ie Materialien in folgender Menge: 31 g Anilin, 200 g onzentrierte Schwefelsäure, 200 g Wasser, 23 g Natriumitrit, 126 g Jodkalium und 40 g Kupferpulver. Die Ausbeute von 48 g Jodbenzol entsprach 70% der Theorie.

Höhere, sowie sekundäre und tertiäre Alkohole geben beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure direkt jodierte Produkte. So leiteten FREUND und SCHÖNFELD[2] in den auf dem Wasserbade erhitzten Oktylalkohol — in der Kälte war die Einwirkung ungenügend — Jodwasserstoffsäure, die rasch absorbiert wurde, so lange ein, bis sie sich in Form einer gelben Schicht am Boden zu sammeln anfing, und die Flüssigkeit stark zu rauchen begann. Das nicht unzersetzt flüchtige Jodid wurde nur durch Schütteln mit Natriumbisulfit entfärbt und eine Ausbeute von 180 g $CH_3 . CHJ . C_6H_{13}$ aus 100 g Alhohol erhalten. Aus tertiärem Butylalkohol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix}$$

bildet sich, wenn man ihn mit Jodwasserstoffgas sättigt oder mit stärkster rauchender Jodwasserstoffsäure schüttelt, nach BUTLEROW[3] tertiäres Butyljodid, welches mit Ätzkali oder zweifach-schwefligsaurem Kalium bis zur Entfärbung behandelt und durch Destillation gereinigt wird. Auch Glycerin wird nach ERLENMEYER[4] durch Kochen mit Jodwasserstoff im Überschufs in Isopropyljodid übergeführt. Bemerkt sei, dafs beim Kochen mehratomiger Alkohole mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure überhaupt stets ein sekundäres Jodid sich bildet, also Erythrit z. B. sekundäres Butyljodid liefert.

$$C_4H_6(OH)_4 + 7HJ = \underset{\text{sekundäres Butyljodid}}{C_4H_9J} + 6J + 4H_2O.$$

[1] *B.* 23. 1222. — [2] *B.* 24. 3354. — [3] *Ann.* 144. 5.
[4] *Ann.* 126. 305.

Jodierte Alkohole lassen sich also auf diesem Wege nicht darstellen, weil die Jodwasserstoffsäure sogleich alle Hydroxylgruppen angreift; man erhält an ihrer statt eben jodierte Kohlenwasserstoffe. Es sei in der Beziehung noch die Darstellung des Hexyljodids nach MUNSCHE[1] angeführt, der die Jodwasserstoffsäure teilweise während des Prozesses aus Jod und Phosphor in Gegenwart von Wasser bereitet, was sogar eine Verwendnng des durch den Prozeſs regenerierten Jods ermöglicht

$$\underset{\text{Mannit}}{C_6H_8(OH)_6} + 11HJ = C_6H_{13}J + 5J_2 + 6H_2O.$$

In einer tubulierten Retorte wurden je 200 g Jod mit 100 g wässriger Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) übergossen, und ward so viel von 90 g rotem Phosphor hinzugethan, bis die Mischung eben entfärbt war. Jetzt wurde unter mäſsigem Erwärmen auf dem Sandbade der übrige Phosphor, abwechselnd mit Portionen Mannit (120 g), zugegeben. Nachdem $^2/_3$ eingetragen waren, wurde der Rest des Mannits und Phosphors mit der inzwischen neben Hexyljodür überdestillierten Jodwasserstoffsäure zugefügt. Das erhaltene Jodür wurde zuerst mit Wasserdampf, hernach für sich destilliert. Die Ausbeute soll eine gute sein.

LESER[2] verfuhr zur Darstellung des Orthoxylilendijodids $C_8H_8J_2$ so, daſs er Phtalalkohol mit rauchender wässeriger Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor kochte. Der verdünnten Lösung entzieht Äther alsdann das Jodid.

FRIEDLÄNDER und WEINBERG[3] bedienten sich der Jodwasserstoffsäure zum Ersatz des Chlors durch Jod. Während nämlich Py-1-Chlorchinolin durch Jodwasserstoff in Eisessig bei 240° durch Reduktion direkt in Chinolin übergeführt wird, gelang es ihnen durch Mäſsigen der Reaktion das intermediär sich bildende Jodchinolin zu isolieren. Sie erhitzten zu dem Zwecke Chlorchinolin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und etwas amorphem Phosphor 3 Stunden auf 140—150°. Beim Erkalten schieden sich aus dem Rohrinhalt Krystalle von jodwasserstoffsaurem Jodchinolin aus.

[1] *Dissertat.* Jena 1890. — [2] *B.* 17. 1826. — [3] *B.* 18. 1531

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß, wenn man von halogenhaltigen Diazokörpern ausgeht, die Jodwasserstoffsäure zu gemischt halogenisierten Körpern führen kann, wie es in den entsprechenden Fällen die Chlor- und Bromwasserstoffsäure ebenfalls zu bewirken im stande sind. Als SILBERSTEIN[1] z. B. eine wässerige Lösung des Tribomdiazobenzolnitrats mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure versetzte, schied sich unter stürmischer Stickstoffentwickelung Tribromjodbenzol $C_6H_2Br_3J$ aus.

Die Jodwasserstoffsäure führt auch **durch Anlagerung an ungesättigte Körper** zu jodhaltigen Verbindungen und vereinigt sie sich mit derartigen Substanzen bei weitem leichter als die Brom- oder Chlorwasserstoffsäure.

So verfuhr MARKOWNIKOFF[2] zur Darstellung des Jodpropylalkohols C_3H_7JO folgender Art: Propylenoxyd $O\begin{matrix}\diagup CH.CH_3\\ |\\ \diagdown CH_2\end{matrix}$ wurde mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, Jodwasserstoff nur an die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet und letztere, sobald sie eine stark saure Reaktion angenommen hatte, mit noch mehr Wasser verdünnt. In Folge dessen schied sich der Jodpropylalkohol ab, der durch Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt wurde. Wenn möglich, wird man den betreffenden Körper in Eisessig lösen, die Jodwasserstoffsäure im gleichen Lösungsmittel gelöst zugeben, auch vielleicht erwärmen, worauf dann beim Eingießen in Wasser meist das Additionsprodukt sofort ausfallen wird.

LIPPMANN[3] kam direkt von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu jodierten Alkoholen (Jodhydrinen) durch Anlagerung von **unterjodiger Säure** im Entstehungsmomente. Löst man z. B. Jod in Gegenwart von Quecksilberoxyd und Amylen in Chloroform auf, so kann man aus dem Chloroform ein schweres Öl erhalten, welches jedoch ein Gemisch verschiedener Jodhydrine ist.

---

[1] *J. pr. Ch.* 135, 119. — [2] *Z. Ch.* 1870. 423. — [3] *Cr.* 53, 968.

Melikoff erhielt durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf das trockene Kaliumsalz der Glycidsäure (Oxyakrylsäure) jodmilchsaures Kalium.

Durch Addition von **Chlorjod** oder Bromjod kommt man zu gemischt halogenisierten jodhaltigen Körpern.

Dittmar[1] rühmt speziell seine Anlagerungsfähigkeit an Alkaloide, und soll die Zahl der angelagerten Halogengruppen im allgemeinen der Zahl der Pyridinkerne, die man in der betreffenden Pflanzenbase anzunehmen hat, entsprechen. Seine Chlorjodlösung stellt er sich aus einer Mischung von Jodkalium, Natriumnitrit und Salzsäure, oder durch Einleiten von Chlor auf in Wasser suspendiertes Jod her.

Das Chlorjod als Jodierungsmittel durch Substitution hat zuerst Browne[2] versucht. Ausführlicher damit gearbeitet hat dann Stenhouse,[3] der aber fand, daſs das Chlor manchmal in der Art wirkt, daſs es Jod in die Verbindung einführt; in anderen Fällen wieder wirkt das Chlor, wie wenn es nicht in Verbindung wäre, und das Jod scheidet sich ab, ohne an der Einwirkung teilzunehmen.

Michael und Norton[4] erklärten es in neuerer Zeit wieder als ein für die Darstellung der Jodverbindungen gut geeignetes Reagens. Sie stellten es durch Überleiten eines trockenen Chlorstroms über Jod dar, bis das Gewicht des letzteren um etwas weniger als die berechnete Menge zugenommen hatte.

Löst man nach ihnen Acetanilid[5] in viel Eisessig und giebt Chlorjod zu, so setzt sich viel Jodacetanilid ab, und der Rest fällt auf Wasserzusatz. Ausbeute 89—90% an Parajodacetanilid.

Sie lösten auch Anilin im mehrfachen Volumen Eisessig, leiteten 2 Mol. Chlorjod dampfförmig ein und kamen zum Dijodanilin. Auf eine Lösung von Anilin in verdünnter Salzsäure lieſsen sie alsdann ebenfalls 3 Mol. Chlorjod wirken. Ausbeute 15% der theoretischen an Trijodanilin.

---

[1] *B.* 18. 1612. — [2] *Journ. chem. soc.* 2. 2. 227.
[3] *Ann.* 134. 219. — [4] *B.* 9. 1752. — [5] *B.* 11. 108.

VÖLKER[1] löste 96 g festes Dreifachchlorjod in einem Liter Wasser und gab 48 g Aceton zu, erwärmte bis 66°, worauf starke Trübung eintrat und sofort wieder gekühlt wurde. Das abgeschiedene Öl enthielt Dijodaceton. Aus 5225 g JCl_3 und 2600 g Aceton erhielt er 1020 g von diesem als Rohprodukt nach umständlicher Reinigung. Aus den Nebenprodukten schloſs er auf folgende Umsetzungsgleichung

$$3\,JCl_3 + 4\,C_3H_6O = JCl + 5\,HCl + C_3H_4J_2O + 3\,C_3H_5ClO.$$

GREEN[2] lieſs Chlorjod auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol wirken und erhielt Jodbenzol nebst höher jodierten Produkten.

Jodphosphonium und Äthylenoxyd geben nach GIRARD[3] Äthylenjodid und Phosphorwasserstoff.

WILLGERODT hat im **Jodstickstoff** einen die Phenole leicht nach den Gleichungen

$$C_6H_5OH + JNH_2 = C_6H_4JOH + NH_3$$
$$C_6H_5OH + J_3N = C_6H_2J_3OH + NH_3$$

jodierenden Körper gefunden und bei der Ausarbeitung des Verfahrens die Darstellung des freien Jodstickstoffs umgangen.[4]

Zur Darstellung von Monojodthymol wurden 5 g Thymol in 6 ccm Ammoniak + 2 ccm Alhohol gelöst und darauf 8,5 g Jodpulver allmählich zugegeben. Auf Wasserzusatz fällt alles entstandene Jodthymol aus, dessen Ausbeute etwa 45 % der Theorie beträgt. Disubstituiertes Produkt kann nach dem Verfahren nicht erhalten werden. Jodiert man dagegen Orthokresol, so wird vorzüglich Dijodkresol gebildet. Versuche mit mehratomigen Phenolen sind fehlgeschlagen. Temperaturerhöhung ist bei der Reaktion zu vermeiden, weil sonst Verharzung eintritt.

Der Ersatz von Chlor durch Jod kann auch durch Einwirkung von **Bortrijodid, Jodcalcium, Jodnatrium** (Jodkalium), Jodsilber erreicht werden.[5]

---

[1] *Ann.* 192. 90. — [2] *Cr.* 90. 40. — [3] *Cr.* 101. 478.

[4] *J. pr. Ch.* 147. 290.

[5] Die ersten derartigen Versuche rühren von PERKIN und DUPPA (*Ann.* 112. 125) her.

Das Bortrijodid führt nach MOISSAN[1] Chlorofo
wenn man es mehrere Tage mit ihm stehen läfst, n
der Gleichung $CHCl_3 + BJ_3 = CHJ_3 + BCl_3$ in Jodof
über, und verwandelt mit Leichtigkeit Tetrachlorkohlens
in den nach anderen Verfahren kaum erhaltbaren Te
jodkohlenstoff.

LOTHAR MEYER[2] hat dann den Austausch von Ch
Brom und Jod zwischen organischen und anorganisc
Verbindungen auf das ausführlichste untersuchen lass
und schliefslich fand SPINDLER[3] im wasserhaltigen k
lichen Jodcalcium, das nicht ganz 4 Moleküle Kryst
wasser enthält (wasserfreies ist ohne Wirkung), ein Mit
mit dem, wie es scheint, in allen gechlorten und gebrom
organischen flüssigen Verbindungen die beiden ande
Halogene durch Jod ersetzt werden können. Lei
beeinträchtigen die Langwierigkeit und die oft schlech
Ausbeuten den Wert des Verfahrens.

Dieses besteht darin die umzusetzende Flüssigk
unter Ausschlufs jeder sonstigen Feuchtigkeit, in ein
trockenen Einschmelzrohr mit dem Jodcalcium währ
120 Stunden einer Temperatur von 70—75° auszusetz

Von 1,35 g Chloroform, die in der angegebenen
mit 5 g Calciumjodid behandelt wurden, waren 17,4
in dieser Zeit in Jodoform übergegangen, von 2,
Tetrachlorkohlenstoff 14,4%, doch wird bei diesem
Umsetzung bei längerer Dauer der Einwirkung
quantitativ. Vom Äthylenchlorid setzen sich 86% u

Das Jodnatrium ist für derartige Umsetzungen desh
dem Kaliumsalz vorzuziehen, weil es selbst in stark
Alkohol leicht löslich ist. LIEBIG und WÖHLER[4] erhiel
durch Destillation von Benzoylchlorid mit Jodkali
Benzoyljodid, ein Verfahren, welches bis heute wohl
einzigen Weg zur Gewinnung von Säurejodiden bil

---

[1] *Cr.* 113. 19.

[2] Eine Zusammenstellung aller in dieser Beziehung in
Litteratur bis dahin beschriebenen Versuche findet sich
225. 166—170.

[3] *Ann.* 231. 258. — [4] *Ann.* 3. 266.

Nach PERKIN[1] wird in Alkohol gelöstes Trimethylenbromid, mit einem Überschuſs von Jodkalium (Jodnatrium würde also jedenfalls die Reaktion erleichtern) behandelt, fast quantitativ nach der Gleichung

$$CH_2Br.CH_2.CH_2Br. + 2KJ = C_2H_2J.CH_2.CH_2J + 2KBr$$

in das Jodid umgewandelt. Und so wird es viele Fälle, in welchen die direkte Gewinnung jodierter Verbindungen schwierig oder kaum möglich ist, geben, in denen man sich auf diese Weise helfen kann. So fand HENRY[2] die Methode am zweckmäſsigten zur Darstellung des Propargyljodürs $CH : C.CH_2J$, indem er Natriumjodür in äthylalkoholischer Lösung auf C_3H_3Br wirken lieſs.

Nach ihm[3] scheinen methylalkolische Lösungen dieses Salzes aber noch wirksamer zu sein. Methylchlorid soll durch diese in einer Druckflasche geradezu quantitativ in Methyljodid übergeführt werden.

Als CLAUS[4] s-Dichlorhydrin mit etwas mehr als 2 Molekülen Jodkalium in einer zur vollständigen Lösung hinreichenden Menge Wasser im Salzbade erhitzte, bekam er das gesuchte Dijodhydrin.

Und DEMUTH und MEYER[5] kamen zum lang gesuchten Jodalkohol, indem sie 25 g Äthylenchlorhydrin C_2H_4ClOH mit 50 g fein gepulvertem Jodkalium zu einem dünnen Brei anrührten und diesen unter öfterem Umrühren 24 Stunden im Wasserbade erhitzten. Nachdem das Gemisch hierauf an der Pumpe abgesogen und der Rückstand mit Äther gewaschen war, wurde das Filtrat mittelst Natriumhyposulfitlösung entfärbt, und die abgehobene ätherische Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet. Das Jodhydrin C_2H_4JOH hinterblieb nach dem Abdestillieren des Äthers als schwach rötliches Öl. 25 g Chlorhydrin gaben 25 g desselben.

Im Anschluſs an die besprochenen Chlorierungs-, Bromierungs- und Jodierungsmethoden soll hier noch bemerkt werden, daſs die für weitere Umsetzungen so

---

[1] *B.* 18. 221. — [2] *B.* 17. 1132. — [3] *B.* 24. *R.* 74.
[4] *Ann.* 168. 24. — [5] *Ann.* 256. 28.

viel verwendeten drei nahe verwandten Körper **Chlor-, Brom- und Jodäthyl** sich durchaus nicht immer gleich verhalten, obgleich die beiden letzteren gemeinhin als von fast ganz gleicher Brauchbarkeit angesehen werden.

So wird eine alkoholische Lösung von Chloräthyl selbst beim Kochen mit Silbernitratlösung nicht verändert, während Bromäthyl unter diesen Umständen Salpetersäureäthylester nebst AgBr liefert.

FISCHER[1] fand, daſs ein Gemisch von gleichen Molekülen Phenylhydrazin und Jodäthyl sich nach einiger Zeit von selbst erwärmt, und die Einwirkung bei gröſseren Mengen so heftig wird, daſs die ganze Masse unter explosionsartiger Gasentwickelung zersetzt wird. Beim Erhitzen eines Gemenges von gleichen Molekülen Basis und Bromäthyl aber am Rückfluſskühler wird die Reaktion ohne Gefahr in wenigen Stunden zu Ende geführt, und nach beendigter Reaktion erstarrt die Lösung zu einem Magma von Krystallen. V. MEYER[2] teilt mit, daſs beim Propylieren des Benzylcyanids Brompropyl gar nicht, Jodpropyl dagegen sehr leicht alkylierend auf das Benzylcyanid einwirkt.

Von HENRY[3] liegen ausführliche Untersuchungen über die verschiedene Reaktionsfähigkeit der Halogene in den gemischten Haloidäthern (es sei hier auch an die Synthese des Taurins mittelst Äthylenchlosobromids[4] durch JAMES erinnert) vor.

Bei der Gelegenheit sei auch gestattet darauf hinzuweisen, daſs Kalium und Natrium sich nicht immer identisch bei ihrer Einwirkung auf organische Körper erweisen. Wie verschieden ihr Verhalten gegen eine Substanz sein kann, geht aus der Mitteilung von MERZ und WEITH[5] hervor, wonach sich Natrium jahrelang in trockenem Brom aufbewahren läſst, ja mit ihm auf 200° erhitzt werden kann, ohne viel korrodiert zu werden, während Kalium, wenn es in selbst auf diesem Wege

---

[1] *B.* 9. 885. — [2] *Ann.* 250. 153. — [3] *B.* 16. 1366.
[4] *J. pr. Ch.* 128. 351. [5] *B.* 6. 1518.

trocknetes Brom geworfen wird, sofortige Entzündung nd heftige Explosion veranlaſst.

Fluorierung.

Reinsch[1] ist der erste gewesen, der sich ernstlich mit der Darstellung fluorhaltiger organischer Verbindungen beschäftigte. Bereits im Jahre 1840 versuchte er durch Einleiten von Fluorwasserstoffgas in absoluten Alkohol Fluoräthyl darzustellen, vermochte aber diese gasförmige Verbindung nicht zu charakterisieren.

Die vollkommene Indifferenz der wässerigen Fluorwasserstoffsäure gegenüber vielen organischen Verbindungen zeigte Städeler,[2] von dem auch der Vorschlag zu ihrer Aufbewahrung in Guttaperchaflaschen herrührt.

Reinsch warnt schon vor der heftigen Einwirkung der fluorwasserstoffhaltigen organischen Flüssigkeiten auf die Haut, die namentlich unter den Nägeln kaum erträgliche langandauernde Schmerzen verursacht, die er nur durch Eiskühlung mildern konnte.

Fremy[3] hat dann das gasförmige Fluormethyl und Fluoräthyl durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kalium mit saurem fluſssauren Kalium dargestellt

$$SO_4<^{K}_{CH_3} + HFlKFl = K_2SO_4 + HFl + CH_3Fl.$$

Die Umsetzung verläuft jedenfalls komplizierter, denn als Seubert[4] Fluoräthyl nach dieser Methode darstellte, muſste er es von der bis zu 25% beigemischten Kohlensäure durch Ätzkali befreien.

Borodine[5] destillierte Benzoylchlorid mit dem sauren Kaliumsalz aus einer Platinretorte und erhielt so das Benzoylfluorid als eine bei 161° siedende das Glas wenig angreifende Flüssigkeit.

Geradezu auffällig ist, daſs erst seit kurzem das Fluorsilber zu derartigen Umsetzungen herangezogen

[1] *J. pr. Ch.* 19. 314. — [2] *Ann.* 87. 137. — [3] *Cr.* 38. 393.
[4] *B.* 18. 2646. — [5] *Repert. de chim.* 1862. 336.

worden ist; dieses liefert, wie man von vornherein f
annehmen konnte, Fluorverbindungen mit Leichtigk
So erhielt MOISSAN[1] Fluoräthyl, als er Jodätl
langsam auf Fluorsilber fließen ließ. Das entweiche
Gas befreite er vom mitgerissenen Jodäthyl in der A
daß er es erst durch eine auf — 20° abgekühlte Röhre u
hernach nochmals über Fluorsilber leitete.

MESLANS[2] brachte 1 Teil Chloroform, 2 Teile Jod
form und 1 Teil Fluorsilber in einen mit Eis gekühlt
Kolben. Beim Anwärmen begann eine Gasentwickelu
Das Gas wurde ebenfalls auf — 23° abgekühlt, da
wiederum über erwärmtes Fluorsilber und hierauf üb
Kautschuk zur Fortnahme des Chloroformdampfes geleit
Nachdem ihm durch Kupferchlorür noch Kohlenox
entzogen war, erwies es sich als reines Fluoroform.

In ähnlicher Weise stellte CHABRIÉ[3] das ebenfa
gasförmige Methylenfluorid CH_2Fl_2 aus Methylenchlorid d

Häufig wird auch die Einwirkung der wässerig
Flußsäure auf Diazoverbindungen verwendet. So stel
LENZ[4] durch Kochen der Diazobenzolsulfosäure mit
die Fluorbenzolsulfosäure $C_6H_4FlSO_3H$ dar.

EKBOM und MAUZELIUS[5] lösten Naphtylamin un
Erwärmen in starker Flußsäure und gaben eine me
als genügende molekulare Menge in wenig Wasser gelöst
Kaliumnitrits zu, worauf unter lebhafter Gasentwickelu
die Bildung des Fluornaphtalins vor sich ging.

SCHMITT und GEHREN[6] haben dann durch Zerleg
von jedesmal 10—15 g Diazoamidosäure mit 200 c
stark rauchender Flußsäure in einer geräumigen Plat
schale nach der Gleichung

$$C_{14}H_{11}N_3O_4 + 2HFl = C_7H_5FlO_2 + C_7H_7NO_2HFl + 2N\ (?)$$

Fluorbenzoësäure erhalten. Auch sie warnen vor d
Schmerzen in den Fingerspitzen, die sie dadurch milderte
daß sie diese von Zeit zu Zeit in Natronlauge badete

[1] *Cr.* 107. 260 u. 1155. — [2] *Cr.* 110. 717.
[3] *Cr.* 110. 1202. — [4] *B.* 12. 581. — [5] *B* 22. 1846.
[6] *J. pr. Ch.* 109. 395.

Ebenso erhielt MAUZELIUS[1] durch Eintragen von α-Diazonaphtalinsulfosäure in erwärmte 50%ige Flufssäure leicht die Fluornaphtalinsulfosäure.

Fluorierte Kohlenwasserstoffe soll man nach den Untersuchungen von PATERNO und OLIVERI durch Zerlegung der Salze der Diazoverbindungen mit Flufssäure nicht erhalten können. (Siehe weiterhin.) WALLACH[2] hat aber in der Zerlegung der Diazoamidoverbindungen einen Weg gefunden, auf dem sich diese leicht und in reichlicher Menge gewinnen lassen.

Vermischt man z. B. eine wässerige Lösung von Diazobenzolchlorid mit wässeriger Piperidinlösung, so erhält man quantitativ Benzoldiazopiperidid. Übergiefst man die lufttrockene zerriebene Verbindung mit konzentrierter Flufssäure, so tritt bald stürmische Reaktion ein, und nach der Gleichung

$$C_6H_5N:N.NC_5H_{10} + 2FlH = C_6H_5Fl + N_2 + NHC_5H_{10}.FlH$$

bildet sich Fluorbenzol. Wegen der Leichtflüchtigkeit des Fluorbenzols ist ein mit guter Kältemischung umgebener Schlangenkühler zu verwenden, dessen Ende durch eine Glasröhre in Quecksilber taucht, und wegen der heftigen Einwirkung verarbeitet man nicht mehr als 10 g Benzoldiazopiperidid auf einmal, die mit 20—30 ccm Säure übergossen werden.

EKBOM und MAUZELIUS[3] erhielten neuerdings Fluornaphtalin $C_{10}H_7Fl$, als sie α- oder β-Naphtylamin in einer Platinschale in starker Flufssäure lösten, und dazu eine mehr als zur Diazotierung genügende Menge in wenig Wasser gelösten Kaliumnitrits setzten. Neben teerigen Produkten bildet sich unter lebhafter Gasentwickelung Fluornaphtalin, welches sie nach Neutralisation mit Natriumkarbonat und Behandlung mit Natronlauge zur Trennung von Naphtolen mit Wasserdämpfen übertrieben.

JACKSON und HARTSHORN[4] kamen zu Difluorbenzoesäure $C_6H_3Fl_2COOH$, als sie Chromhyperfluorid auf

---

[1] *B.* 22. 1844. — [2] *Ann.* 235. 258. — [3] *B.* 22. 1846.
[4] *B.* 18. 1993.

trockene Benzoesäure wirken liefsen. Diese bedeckt
dabei mit einer schwarzen Kruste, von welcher die Di
benzoësäure durch Ausziehen mit Soda getrennt we
kann. Das Chromhyperfluorid stellten sie aus 18
rauchender Schwefelsäure, 60 g Kaliumdichromat
100 g Flufsspat dar.

Darstellung von Salzen.

Die Gewinnung von Salzen aus Säuren oder B
kann in so mannigfacher Weise erfolgen, dafs es un
lich ist eine auch nur annähernd vollständige Zusam
stellung der Methoden liefern zu wollen. Dazu kom
dafs ein Teil derselben allgemein bekannt, ja gera
selbstverständlich und deshalb zu besprechen unnötig

Alle wasserunlöslichen **Säuren** lassen sich natü
durch Zugabe von Natronlauge, Kalilauge oder mit
schwindenden Ausnahmen von Ammoniak in Lösung brin
Nur selten wird man an des letzteren Stelle organi
Substitutionsprodukte verwenden, wie z. B. KLEEBERG
einem Falle Phenylhydrazin benutzte. In starker K
oder Natronlauge sind aber viele solche Salze schwer lös

Hat man Säuren als solche in Wasser gelöst,
wird man sie mittelst Alkalien in die entsprechen
Salze überführen können. Einen Überschufs an K
oder Barytwasser entfernt man durch nachträgliches Einle
von Kohlensäure. Kennt man ihre Menge, so kann
durch Zugabe der theoretisch nötigen Quantität direkt
neutrales Salz hinarbeiten, ist sie unbekannt, und treibt
Säure Kohlensäure aus, so wird man durch Zusatz von in Wa
unlöslichen Karbonaten und Durchschütteln zu neutr
Lösungen kommen. Als solche Karbonate dienen hä
Bariumkarbonat, Calciumkarbonat, aber ebensogut wer
auch Bleikarbonat, Silberkarbonat etc. in Anwend
gebracht. Löst die Säure Oxyde, so kann auch B
oxyd, feuchtes Silberoxyd etc. verwendet werden.

Kaliumkarbonat oder Natriumkarbonat eignen
weniger für den Zweck, da, wenn man nicht mit titrie

[1] *Ann.* 263. 285.

Lösungen arbeitet, es schwer ist genau den Sättigungspunkt zu treffen.

Das Verhalten der Lösungen gegen Lackmus etc. kann nicht immer ausschlaggebend sein, ja OST[1] fand geradezu, dafs die sauren Salze der Pyromekonsäure von der Formel $C_5H_3O_2.OM + C_5H_3O_2.OH$ alkalisch reagieren, und PINNER und WOLFFENSTEIN[2] teilen mit, dafs ein von ihnen erhaltenes Oxynikotin trotz schwach saurer Reaktion die Eigenschaften einer Base besitzt.

Die wasser-, alkohol-, äther- etc. löslichen **Basen** kann man durch Säurezusatz (Kohlensäure reagiert aber mit den meisten nicht, und die Beobachtung BAMBERGERS,[3] dafs das Tetrahydrochinolin ein Karbonat bildet, ist eine durch die Hydrierung veranlafste Ausnahme) in die entsprechenden neutralen und bezw. sauren Salze überführen. So erhielt BERNTHSEN[4] das neutrale Sulfat des Amidodimethylanilins, indem er zu dessen ätherischer Lösung vorsichtig die berechnete Menge einer ätherischen Lösung von konzentrierter Schwefelsäure setzte. Das neutrale Salz fiel sofort aus, während überschüssige Säure zur Entstehung des schlecht krystallisierenden sauren Salzes Veranlassung giebt.

Schwefelsäure ist in derartigen Fällen der Salzsäure vorzuziehen, weil, während die Sulfate meist gut krystallisieren, die Salze der letzteren oft zur Braunfärbung neigen.

LELLMANN[5] hat ein Verfahren angegeben, nach dem die Affinitätsgröfsen sehr vieler organischen Basen ermittelt werden können, und von FUCHS[6] ist ebenfalls eine solche Methode ausgearbeitet worden.

Wasserlösliche Salze werden häufig durch Alkohol u. s. w. gefällt. Salzsaure Salze stellt man auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut ätherische oder benzolische[7] Lösung der Basen dar, aus der sie sich dann meist direkt ausscheiden. Viele salzsaure Salze sind

[1] *J. pr. Ch.* 127. 183. — [2] *B.* 24. 64. — [3] *B.* 22. 354.
[4] *B.* 16. 2235. — [5] *Ann.* 263. 286. — [6] *M. Ch.* 9. 1132.
[7] *Ann.* 256. 290.

aber auch in starker Salzsäure unlöslich und können deshalb aus ihrer wässerigen Lösung durch fortgesetztes Einleiten von salzsaurem Gas gewonnen werden, oder fallen, wenn man ihre mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösungen im Wasserbade eindampft, mit zunehmender Konzentration derselben allmählich aus.

Manche organischen Säuren liefern nach Art der Kohlensäure mit schwachen Basen keine Salze. ALTMANN[1] suchte sich in dem Falle so zu helfen, daſs er z. B. die Zuckersäure in ihr Kaliumsalz überführte und dieses, um die Zersetzungsprodukte des zuckersauren Anilins kennen zu lernen, alsdann mit der theoretischen Menge salzsauren Anilins mischte und destillierte.

Viel dargestellt werden **Oxalate** und **Pikrate** der Basen, weil sie meist schwer löslich sind, resp. gut krystallisieren. Man neutralisiert z. B. die alkoholische Lösung einer Base mit einer alkoholischen Oxalsäurelösung und fällt das Oxalat mit Äther aus.

So gelang es MILLER und GERDEISSEN[2] das basische Kondensationsprodukt, welches man aus m-Phenylendiamin und Önanthol erhält, das sogar ein nicht-krystallisierendes Platindoppelsalz giebt, in Form seines Pikrates rein zu erhalten. Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung der öligen Base mit konzentrierter alkoholischer Pikrinsäurelösung, so scheidet sich nach längerem Stehen eine allerdings mit viel Öl durchtränkte Krystallmasse aus. Dieses abgeschiedene Pikrat kann durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisieren aus heiſsem Eisessig schlieſslich leicht in Form eines gelben Krystallmehls erhalten werden. Die aus diesem wieder in Freiheit gesetzte Base, das Dihexyldiamylphenanthrolin, konnte sogar ihrerseits alsdann aus Alkohol in schneeweiſsen Krystallen gewonnen werden.

Im allgemeinen sind Salze in heiſsem Wasser bekanntlich leichter löslich als in kaltem. Die merkwürdigste Ausnahme ist wohl, wie JACOBSEN[3] gefunden hat, das

[1] *Dissertat.* Neisse 1874. — [2] *B.* 24. 1732. — [3] *B.* 10. 859.

ylidinsaure Zink. Bei 0° lösen 100 Teile Wasser fast 6 Teile, bei 100° nur 0,735 Teile, bei 130° fast genau ,5 Teile des Salzes. Etwas Ähnliches kommt auch bei wasserlöslichen Flüssigkeiten vor. So lösen nach KÉKULÉ und ZINCKE[1] 100 Teile Wasser bei 13° 12 Teile Paraldehyd; bei 30° trübt sich die Lösung und bei 100° scheidet sich etwa die Hälfte desselben wieder aus.

Krystallwasserbestimmungen erfolgen meistens durch Erwärmen des betreffenden Salzes bis zum Austreiben dieses im Trockenschrank oder im luftverdünnten Raume. In letzterem, wenn angänglich, auch bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Krystallwasserverlust ist bei manchen Körpern mit Änderung der Farbe verbunden. So werden z. B. die stahlblauen Nadeln des Paraazotoluolnaphtylaminsulfats[2] während des Erwärmens auf 105° unter Verlust von 3 Mol. Wasser grün.

JACOBSEN[3] bestimmt den Krystallwassergehalt von Säuren durch Titration mit Normalnatronlauge; in entsprechender Weise könnte man mit Basen verfahren.

Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzen ist nach LIMPRICHT[4] in vielen Fällen sehr geeignet über die Identität oder Verschiedenheit namentlich isomerer Verbindungen sich ein Urteil zu bilden. Bei Salzen z. B., bei denen Schmelzpunkts- oder Siedepunktsbestimmungen nicht anwendbar sind, bei welchen sehr oft die Krystallform nicht so ausgebildet ist, daſs sie mit Leichtigkeit sicher erkannt werden kann, und bei denen auch der Krystallwassergehalt ein wechselnder sein kann, bietet die Bestimmung der Löslichkeit nach ihm ein nicht genug zu schätzendes Kriterium.

Nach V. MEYER[5] werden auf ihre Löslichkeit zu prüfende Substanzen in 50—60 ccm fassenden Reagensgläsern in heiſsem Wasser gelöst. Nach erfolgter Lösung werden die Reagensröhren in ein geräumiges Becher-

---

[1] *Ann.* 162. 145. — [2] *B.* 12. 229. — [3] *B.* 15. 1854.
[4] *B.* 8. 350. — [5] *B.* 8. 999.

glas mit kaltem Wasser gestellt, und wird ihr Inhalt
scharfkantigen Glasstäben so lange heftig umgerührt,
er die Temperatur des umgebenden Wassers angenomm
hat. Man läfst dann das Ganze zwei Stunden steh
notiert die Temperatur des ebenfalls umgerührten Wass
im Becherglase, rührt den Inhalt der Reagensröhren no
mals mit den Glasstäben sehr heftig um, filtriert sof
die für die Bestimmung erforderliche Menge durch
trockenes Faltenfilter in einen mit dem Deckel gewogen
Tiegel und wägt die Flüssigkeit und dann den Abdampfrü
stand, resp. bestimmt auf beliebige Art die Menge der
der gewogenen Lösung enthaltenen Substanz.

Will man die Löslichkeit für heifs gesättigte Lösung
bestimmen, so filtriert man die kochend heifs gesätti
Flüssigkeit durch ein in einen erwärmten Trichter
brachtes aschefreies Faltenfilter in ein mit einem
passenden Stopfen versehenes vorher im leeren Zustan
genau gewogenes Kochfläschchen. Nach 3 bis 4 Stund
lüftet man den Verschlufs, um etwaige Luftverdünnu
auszugleichen, und wägt nun Flasche samt Inha
Hierauf wird die Lösung erst auf dem Wasserbade u
dann im Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz e
getrocknet. Die abermalige Wägung ergiebt die Me
des in der kochenden Flüssigkeit gelöst gewesenen wass
freien Salzes.

Zur Bestimmung des Gehalts an gelöster Substa
bei einer beliebigen Temperatur übergiefst man das S
mit einer bei der gewünschten Temperatur unzureich
den Menge des Lösungsmittels. Hierauf stellt man
Ganze in ein auf den gewünschten Grad gehaltenes B
und schüttelt während mehrerer Stunden öfters um. D
weitere Verfahren entspricht dem für gesättigte Lösung

Häufig läfst sich auch der Wassergehalt der Sal
aus der Elementaranalyse berechnen, was namentli
dann in Frage kommt, wenn Salze, bevor die Gewich
konstanz des Rückstandes erzielt ist, sich zersetzen.

Viele wasserlösliche Salze sind, wie schon erwähn
in Alkohol unlöslich und können durch Eingiefsen ihr

lösung in einen Überschuſs von diesem abgeschieden werden. Der umgekehrte Fall ist recht selten. So erwähnt HEMILIAN,[1] daſs das Bariumsalz der Methyltriphenylmetankarbonsäure in Wasser fast unlöslich ist, sich aber ziemlich leicht in kochendem 70%igen Alkohol löst und daraus krystallisiert erhalten werden kann; auch STRECKER[2] beobachtete schon, daſs cholsaures Barium in Alkohol leichter als in Wasser löslich ist.

Alkohollösliche Salze können häufig durch Äther resp. Petroläther gefällt werden. Namentlich organische Salze der Schwermetalle pflegen kaum in diesen löslich zu sein, doch fand GUSSEROW[3] bereits in den dreiſsiger Jahren, daſs ölsaures Blei sich leicht in Äther löst.

Diese Ätherlöslichkeit scheint speciell sehr vielen Salzen der Ölsäurereihe zuzukommen. So ist nach KRAFFT und BEDDIES[4] das bromstearylensaure Barium nebst einigen Homologen ebenfalls in ihm löslich. Solche Salze eignen sich dann meist ausgezeichnet zu Trennungen.

Viele organische Basen und auch Alkaloide[5] verbinden sich mit den Salzen schwerer Metalle zu in Wasser meist so gut wie unlöslichen Körpern. Schon HOFMANN[6] fand, daſs Kyanol (heute Anilin) in einer Auflösung von Kupfersulfat eine grüne krystallinische Fällung $(C_6H_5NH_2)_2 CuSO_4$ giebt. SCHIFF[7] stellte ein Doppelsalz des Äthylidenanilins mit Quecksilberchlorid dar. Von Chinolin mag erwähnt sein, daſs es mit einer alkoholischen Lösung von Kobaltchlorür sich zu $CoCl_2.2C_9H_7N$ vereinigt.[8]

Die Schwerlöslichkeit solcher Doppelverbindungen in Wasser giebt manchmal die beste Methode zur Gewinnung der betreffenden Base ab. So gewann KOSSEL[9] das Hypoxanthin aus einer Lösung, die durch 40stündiges Kochen von Hefenuklein erhalten war, in der Art, daſs er diese mit Ammoniak und dann mit Silbernitrat versetzte, worauf Hypoxanthinsilbernitrat ausfiel.

[1] *B.* 16. 2364. — [2] *Ann.* 67. 4. — [3] *Ann.* 35. 197.
[4] *B.* 25. 483. — [5] *M. Ch.* 9. 511. — [6] *Ann.* 47. 56.
[7] *Ann. Suppl.* 3. 348. — [8] *B.* 23. 434. — [9] *Z.* 5. 155.

In Wasser pflegen also solche Verbindungen
löslich zu sein, sie können aber meist aus Alkohol,
wohl ein wenig Säure zugesetzt wird, umkrystalli
werden. Das Hypoxanthinsilbernitrat krystallisiert
z. B. am besten direkt aus heifser Salpetersäure (s
Gew. 1,1) um u. s. w.

Lachowicz[1] hat gefunden, dafs Silbernitrat u
allen Salzen die gröfste Verbindungsfähigkeit mit B
besitzt. Er bezeichnet dieses Verhalten als die s
Restenergie anorganischer Salze.

Alle organischen stickstoffhaltigen Basen und Alkal
werden, wie Sonnenschein[2] gefunden hat, durch **Phosph
molybdänsäure in saurer Lösung** gefällt. Das Rea
wird so dargestellt, dafs man molybdänsaures Ammon
Natriumphosphat fällt, den wohl ausgewaschenen Nie
schlag in warmer Sodalösung auflöst, die Lösung
Trockne dampft und zur vollständigen Verjag
des Ammoniaks glüht. Ist hierbei die Molybdäns
teilweise reduziert worden, so wird der geglühte R
stand mit Salpetersäure befeuchtet und das Glühen wie
holt. Nun wird die erhaltene trockene Salzmasse
Wasser erwärmt, Salpetersäure bis zur stark sauren R
tion zugefügt und dann so viel Wasser zugegeben,
aus 1 Teil der trockenen Salzmasse 10 Teile Lös
entstehen. Setzt man zu dieser goldgelben Flüssig
Ammoniakbasen, irgend ein Alkaloid oder ein Salz
selben, so entsteht sofort ein Niederschlag. Alkali
und kohlensaure Erden zersetzen diesen bei läng
Einwirkung unter Bildung eines phosphormolybdänsa
Erdsalzes und Wiederabscheidung der freien Base.
besten bedient man sich des Bariumkarbonats.

Ganz wie die Phosphormolybdänsäure ist die Phosp
wolframsäure verwendbar.

Pellacani[3] verfuhr z. B. zur Gewinnung des Nigel
folgender Art: Gepulverte Samen von Schwarzküm
wurden mit 50%igem Alkohol extrahiert, und die erhalt
Flüssigkeit ward mit basisch essigsaurem Blei ausgefä

---

[1] *M. Ch.* 10. 884. — [2] *Ann.* 104. 45. — [3] *A. Pth.* 16. 44

m Niederschlage — Bleisalze von Pflanzensäuren — rde abfiltriert, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff bleit und hierauf in gelinder Wärme eingedampft. sschütteln mit Äther nahm sodann Spuren von ätherischen n und eine fluorescierende Substanz fort. Nach völliger tfernung des Extraktionsmittels wurde die Flüssigkeit t Schwefelsäure angesäuert und mit Phosphorwolfram-ure versetzt. Den hierdurch bewirkten reichlichen ederschlag bringt man aufs Filter, wäscht ihn aus und rlegt ihn wieder unter Wasserzusatz durch Barythydrat. s Wasser nimmt dann das freie Alkaloid auf. Nach tfernung des überschüssigen Bariums durch Kohlensäure rd diese Lösung bei gelinder Wärme eingedampft, d Zusatz von Bromwasserstoffsäure zum sirupförmigen ickstand veranlaſst im Laufe von 48 Stunden das uskrystallisieren des rohen Nigellinbromids.

SCHULZE und STEIGER[1] verfuhren zur Gewinnung n Arginin aus Lupinenkeimlingen, die ca. 2 Wochen Dunkeln vegetiert hatten, folgender Art: Die ge-ckneten und fein gepulverten Kotyledonen wurden mit asser ausgekocht. Der so erhaltene durch ein Seihtuch m Ungelösten getrennte Extrakt wurde mit Gerbsäure d dann (ohne zu filtrieren) mit Bleizucker oder Blei-ig ausgefällt. Dem Filtrat von diesem Niederschlage gt man zur Entfernung des überschüssigen Bleis Schwefel-ure und dann (nach nochmaliger Filtration) eine Lösung n Phosphorwolframsäure zu. Der jetzt entstehende rke sehr voluminöse Niederschlag setzt sich allmählich Boden. Er wird abfiltriert, kurze Zeit mit säure-ltigem Wasser — in reinem Wasser ist er nicht un-slich — gewaschen und zur möglichst vollständigen ntfernung der Mutterlauge auf Flieſspapier gebracht. ierauf verreibt man ihn in einer Reibschale innig mit Kalkmilch unter Zugabe von etwas Barythydrat. Das Filtrat wird sodann durch Einleiten von Kohlensäure vom gelösten Kalk und Baryt befreit, mit Salpetersäure neutralisiert und bis fast zur Sirupskonsistenz eingedampft.

[1] Z. 11. 44.

Im Laufe der Zeit scheidet sich dann das salpetersaure Arginin aus dieser Flüssigkeit so reichlich aus, daſs sie zum Krystallbrei wird.

HOFMEISTER[1] zerlegte einen Phosphorwolframsäureniederschlag mittelst kohlensauren Bleis und befreite das erhaltene Filtrat mittelst Schwefelwasserstoffs vom gelösten Metall.

FISCHER[2] hat gefunden, daſs viele, wenn auch durchaus nicht alle Basen, sich auch in Form ihrer sauren ferrocyanwasserstoffsauren Salze als schwer lösliche Verbindungen abscheiden lassen. So werden Dimethyl- und Diäthylanilin aus sehr verdünnten sauren Lösungen durch Ferrocyankalium gefällt, Anilin selbst nur aus konzentrierten. Durch Alkalien werden die in Wasser suspendierten Salze augenblicklich wieder zersetzt und die Basen abgeschieden.

Die Methode kann sehr verwendbar sein, um Basen von den sie begleitenden Harzen in bequemer Weise zu trennen, oder um die letzten Reste im Wasser ziemlich schwer löslicher Basen zu gewinnen.[3]

Ja sie kann geradezu zur quantitativen Abscheidung und Trennung von Alkaloiden dienen. So läſst sich Strychnin neben Brucin als saures Ferrocyanstrychnin bestimmen. BECKURTS[4] hat eine sehr groſse Anzahl dieser Verbindungen untersucht.

Nach WURSTER und ROSER[5] sind die von ihnen in den Kreis der Untersuchung gezogenen ferricyanwasserstoffsauren Salze leichter als die ferrocyanwasserstoffsauren löslich, erstere sind bald saure, bald neutrale, letztere stets saure Salze. Krystallwassergehaltsbestimmungen sind mit Vorsicht auszuführen, da die Substanzen schon bei 100° mehr oder weniger Zersetzung erleiden.

Wir wollen nicht vergessen, daſs sich die Alkaloide auch zum groſsen Teil als Perjodide, als Jodcadmium-Jodwismutdoppelsalze u. s. w. ausfällen lassen.

---

[1] *Z.* 2. 311. — [2] *Ann.* 190. 184. — [3] *B.* 16. 714.
[4] *Ar.* 1890. 347. — [5] *B.* 12. 1827.

Auch sonst haben viele Salze — nicht nur Basen — die Eigenschaft, mit anderen Salzen Doppelsalze zu bilden, welche infolge ihrer Schwer- oder Unlöslichkeit sich abscheiden.

Doppelverbindungen mit den Salzen der edlen Metalle wie Goldchlorid, Platinchlorid, Quecksilberchlorid waren lange bekannt, das erste Chlorzinkdoppelsalz hat PETTENKOFER[1] dargestellt, und seitdem sind die Chloride wohl ziemlich aller Metalle zur **Doppelsalzgewinnung** verwendet worden. Man erhält sie im allgemeinen so, daſs man zu den Lösungen der salzsauren Salze der Basen die Chloride der Metalle setzt. Wenn nötig und wenn möglich, reinigt man sie durch Umkrystallisieren. (Siehe weiterhin bei den einzelnen Metallen.)

Es kommen übrigens zwischen denselben Substanzen Doppelsalze von verschiedener Zusammensetzung vor, die dann von der Menge des einen der angewandten Materialien abhängt.

Will man Säuren aus Salzen abscheiden, so geschieht dies durch Zugabe einer Mineralsäure zu ihrer Lösung, worauf die organische Säure entweder unlöslich ausfällt oder nunmehr meist mit einem Extraktionsmittel ausgeschüttelt werden kann. Ist dies nicht der Fall, so dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne, extrahiert mit Alkohol u. s. w. Hat man jeden Überschuſs an Mineralsäure zu vermeiden, so setzt man zur wässerigen Lösung des betreffenden Salzes **Tropäolin,** dessen Farbumschlag die geringste Spur freier Mineralsäure anzeigt, während organische Säuren es bekanntlich nicht beeinflussen. (Siehe auch im Abschnitt „Sulfonieren".)

Sind die abgeschiedenen Säuren in Wasser lösliche Flüssigkeiten —, bezw. Flüssigkeiten, welche Wasser lösen — so schlägt man, um sie wasserfrei zu erhalten, wenn sie unzersetzt destillierbar sind, einen anderen Weg ein; man zerlegt nämlich ein geeignetes Salz mit trockenem gasförmigen Schwefelwasserstoff oder Chlorwasser-

[1] *Ann.* 52. 97.

stoff. Mit ersterem gewinnt man z. B. wasserfreie Ameisensäure aus trockenem Bleiformiat, und nach letzterem Verfahren stellte WALLACH[1] die Bichloressigsäure in der Art dar, daſs er deren trockenes Kaliumsalz in eine lange Verbrennungsröhre brachte, den Ofen schräg stellte, und das Rohr auf der einen Seite mit einem Salzsäureentwickelungsapparate, auf der anderen mit einer Kühlvorrichtung verband. Läſst man dann gasförmige Salzsäure über das dichloressigsaure Salz streichen, so wird das Gas anfangs lebhaft absorbiert. Sobald es aus dem Kühler zu entweichen beginnt, erwärmt man die Röhre nach und nach und destilliert so die Bichloressigsäure in einem langsamen Salzsäurestrom ab. Ausbeute fast quantitativ.

Basen werden aus ihren Salzen zumeist durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien abgeschieden. So erhält man das freie Pseudoephedrin,[2] indem man die Lösung seines Chlorhydrats mit Kaliumkarbonat versetzt und die freie Base mit Äther ausschüttelt, nach dessen Verdunsten sie auskrystallisiert. Zur Gewinnung des Delphinins muſs man nach DRAGENDORFF[3] die saure Lösung, in welcher es schlieſslich aus dem Pflanzenextrakt erhalten wird, so lange mit gepulvertem Natriumbikarbonat (nicht neutralem Alkalikarbonat oder kaustischem Alkali wegen der Empfindlichkeit des Alkaloids) versetzen, bis gerade eine deutliche alkalische Reaktion erreicht ist. Ausschütteln mit Äther führt dann auch hier zur Base. Nach BUCHKA[4] kommt man zum Cytisin, indem man dessen Tannat, in welcher Form es aus dem Pflanzenextrakt abgeschieden wird, durch Bleiglätte zerlegt.

Manche Basen lassen sich auch durch Natriumacetatlösung ausfällen. So setzte BISCHLER[5] zur heiſsen wässerigen Lösung des salzsauren *o*-Nitrophenylhydrazins einen Überschuſs von dieser Lösung, worauf sich die freie Base quantitativ in Krystallen ausschied.

---

[1] *B.* 9. 1213. — [2] *B.* 22. 1823. — [3] *A. Pth.* 7. 57.
[4] *B.* 24. 253. — [5] *B.* 22. 2802.

Manche festen Basen zeigen die Eigenschaft bei ihrer Abscheidung aus der wässerigen Lösung ihrer Salze ölig auszufallen, und setzen dem Übergang in den starren Zustand einen hartnäckigen Widerstand entgegen. In solchem Falle mischt man, wenn die Base unzersetzt flüchtig ist, das Salz mit Natriumkarbonat und destilliert aus einer Retorte, worauf die unter diesen Verhältnissen wasserfrei übergehende Base alsbald in der Vorlage erstarrt. So hat man z. B. mit dem *m*- und *p*-Phenylendiamin zu verfahren.[1]

Will man Säuren durch doppelte Umsetzung in unlösliche Salze überführen, so geht man am besten von essigsaurem Barium, essigsaurem Magnesium etc. aus, weil die entstehenden Niederschläge in verdünnter Essigsäure weit weniger löslich zu sein pflegen als in Salzsäure oder Salpetersäure, die man z. B. durch Silbernitrat in die Lösung bringt. Zur Vermeidung von freien Säuren überhaupt setzt man statt der freien organischen Säuren deren Ammonium-, Natrium- oder Kaliumsalze mit den zu verwendenden Reagentien um.

Befindet sich in einer Lösung ein Gemisch von Säuren oder von Basen, so wird man diese durch fraktionierte Zugabe der betreffenden Reagentien unter sich trennen können. Denn aus einem Gemisch von Natriumsalzen verschiedener Säuren z. B. wird ein zur Gesamtabscheidung ungenügender Zusatz von Mineralsäure zuerst die schwächste Säure frei machen u. s. w.

An die Verwendung der Rechts- und Linksweinsäure zur Zerlegung von synthetischen Basen in ihre, polarisiertes Licht rechts und links drehenden, Komponenten, deren sich Ladenburg[2] zur Zerlegung des synthetischen Koniins bediente, sowie die Benutzung des Chinolins oder Strychnins und ähnlicher Alkaloide zum Zweck der Erreichung oder Änderung der Drehkraft der an sie gebundenen organischen Säuren mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen nach E. Fischer[3] soll hier erinnert sein.

[1] *B.* 7. 1531. — [2] *Ann.* 247. 86. — [3] *B.* 23. 2611.

Nun noch Spezialbemerkungen über gewisse Arten von Salzen nebst der gewichtsanalytischen Bestimmung der in ihnen enthaltenen Metalle.

Neutrale **Ammoniaksalze** erhält man, wenn man die betreffende Säure in überschüssigem Ammoniak löst und die Lösung direkt oder im Exsiccator neben Schwefelsäure verdunsten läfst.

Antimonsalze resp. Antimonylverbindungen sind, abgesehen vom weinsauren Antimonylkalium (Brechweinstein) $K.SbO.(C_4H_4O_6) + \frac{1}{2}H_2O$, wenig dargestellt. CAUSSE[1] beschreibt eine saure Verbindung zwischen Brenzkatechin und Antimonyl von der Formel $C_6H_4<{O \atop O}>Sb.OH$.

In **Bleisalzen** bestimmt man das Blei durch Abrauchen derselben mit Schwefelsäure als $PbSO_4$.

LEWKOWITSCH[2] teilt mit, dafs bei der Darstellung der Glycerinsäure aus ihrem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff stets eine gewisse Menge Blei in Lösung bleibt. Man ist daher gezwungen, wenn man sie ganz rein haben will, sie aus ihrem Kalksalz mittelst Oxalsäure abzuscheiden.

In **Bariumsalzen** bestimmt man das Barium als $BaSO_4$. Die meisten von ihnen gewinnt man so, dafs man die betreffende Säure in überschüssigem Barytwasser, wenn sie mit diesem ein lösliches Salz bildet, löst und hernach dessen Überschufs durch Kohlensäure fortnimmt. Die unlöslichen erhält man durch doppelte Umsetzung. Sehr selten stöfst man dabei auf saure Salze, von denen KÖNIG[3] eines von der Formel $(C_{10}H_5[OH][COOH][SO_3])_2Ba$ erhielt, als er die warme Lösung der Oxynaphtoesulfosäure mit Bariumchlorid ausfällte.

Das neutrale Salz $C_{10}H_5(OH)<{COO \atop SO_3}>Ba$ erhielt er beim Behandeln der Sulfosäure mit Bariumkarbonat. Komplizierter zusammengesetzte organisch saure Bariumsalze kommen auch vor, so bei der Glukuronsäure,[4] sind aber nur selten beobachtet.

[1] *Cr.* 114. 1073. — [2] *B.* 24, *R.* 653. — [3] *B.* 22. 787.
[4] *Z.* 3. 442.

Berthelot[1] empfiehlt folgende Art der Überführung von Kalium- in lösliche Bariumsalze: Man fällt die Kaliumsalzlösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure, giebt zum Filtrat einen Überschuſs von Bariumkarbonat und filtriert nochmals. Oder man fügt zur Kaliumsalzlösung die theoretische Menge Normalschwefelsäure und setzt das etwa 10fache Quantum an absolutem Alkohol zu, worauf das Kaliumsulfat ausfällt. Die Lösung der freien Säure wird nunmehr direkt oder nach vorherigem Abdestillieren des Alkohols mit Bariumkarbonat behandelt.

In **Calciumsalzen** bestimmt man das Calcium als $CaSO_4$.

Auch sie werden, wie die Bariumsalze, viel durch Lösen der Säuren in Kalkwasser (Kalkmilch) und Entfernen des Überschusses an diesem durch Kohlensäure gewonnen. Da letztere hierbei einen Teil des Kalkes als Bikarbonat in Lösung hält, muſs man die mit der Kohlensäure behandelte Flüssigkeit vor der Filtration zur Überführung des Bikarbonates in unlösliches Monokarbonat stark kochen. Ist das nicht angebracht, so muſs man sich etwa wie Schulze und Steiger[2] zu helfen suchen, und die Flüssigkeit 24 Stunden in einer offenen Schale stehen lassen, um auf diesem Wege zu erreichen, daſs das Bikarbonat sich unter Abscheidung von Monokarbonat möglichst zersetze.

Die Calciumsalze der primären Alkohole erhält man nach Destrem[3] durch Erhitzen dieser im wasserfreien Zustande mit CaO oder BaO auf 120—130°. Gegen Wasser sind sie ganz unbeständig.

Die Calciumverbindungen der Phenole gewinnt man nach Niederhäusern[4] so, daſs man das jeweilen benutzte Phenol in geringem Überschuſs, und zwar in Äther gelöst, auf fein gepulverten gelöschten Kalk einwirken läſst. Die Mischung bleibt 24 Stunden unter öfterem Schütteln stehen, dann wird der Äther abdestilliert und hierauf die so erhaltene breiige Substanz in Schalen unter

---

[1] *Cr.* 109. 227. — [2] *Z.* 11. 47. — [3] *Ann. Ch. Ph.* 5. 27. 7.
[4] *B.* 15. 1120.

Umrühren zur völligen Trockene gedampft. Die so erhaltene körnige Substanz löst sich in Wasser nahezu völlig auf.

Aus Kalksalzen macht man Säuren, falls sie wasserlöslich sind, etwa wie E. Fischer,[1] frei. Man trägt das gepulverte Salz in eine verdünnte Lösung von Oxalsäure, von der ungefähr die berechnete Menge angewandt wird, und fällt deren kleinen Überschuſs schlieſslich wieder mit Calciumkarbonat aus.

Cadmiumsalze pflegen gut zu krystallisieren.

E. Fischer[2] benutzte es z. B. bei der Reinigung der Ribonsäure. Cadmiumbestimmungen, welche durch Fällen der Salzlösung mit kohlensaurem Alkali und Glühen des Niederschlages ausgeführt werden, geben sehr unsichere Zahlen, und wegen des unvermeidlichen Sichverflüchtigens von Spuren Metall des am Filter hängen bleibenden Anteils zu niedrige Cadmiumgehalte. Besser und übereinstimmender werden daher nach Barth und Hlasiwetz[3] die Resultate bei Ausführung der Analyse durch Übergieſsen der Salze mit rauchender Salpetersäure, Abdunsten im Wasserbade und Wiederholen der Operation bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz. Der eingetrocknete Rückstand wird schlieſslich vorsichtig erhitzt, und das hinterbleibende Oxyd stark und andauernd geglüht.

Golddoppelsalze, und es kommen fast ausschlieſslich Doppelsalze in Betracht, sind nach der Formel B.HCl.$AuCl_3$ zusammengesetzt, es kommt also 1 Mol. salzsaure Base auf 1 Mol. Goldchlorid. Den Metallgehalt bestimmt man durch Glühen als solchen.

Will man aber neben diesem noch das Chlor bestimmen, so verfährt man nach Scheibler[4] so, daſs man eine abgewogene Quantität des Goldsalzes (resp. Platinsalzes) in Wasser löst, oder bei schwer löslichen Verbindungen nur darin suspendiert und mit Magnesiumband in Berührung bringt, wodurch das Gold (Platin) in metallischem Zu-

---

[1] *B.* 24. 1842. — [2] *B.* 24. 4217. — [3] *Ann.* 122. 104.
[4] *B.* 2. 295.

ande unter Wasserstoffentwickelung gefällt wird. Man periert in der Kälte oder bei schwer löslichen Substanzen uf dem Wasserbade; auch kann man die Flüssigkeit nsäuern. Die mittelst Magnesium abgeschiedenen Metalle rerden durch Dekantation und Filtrieren ausgewaschen. st dies geschehen, so beseitigt man die Filtrate, welche ur Chlorbestimmung dienen, und wäscht das Metall dann ochmals mit Wasser, dem Salzsäure zugesetzt ist, um überschüssiges Magnesium oder etwa gebildetes Magnesiumoxydhydrat zu beseitigen.

Krystallwassergehalt ist bei Golddoppelsalzen außerordentlich selten immerhin aber beobachtet worden. Während NICHOLSON[1] das Koffeingoldchlorid als wasserfrei beschreibt, teilt BIEDERMANN[2] mit, daß, wenn man eine heiße, verdünnte Lösung von Koffein in verdünnter Salzsäure mit einer entsprechenden Menge von Goldchlorid zusammenbringt, sich beim Erkalten nahezu die ganze Menge des gebildeten Doppelsalzes in Blättchen von der Formel $C_8H_{10}N_4O_2 . HCl . AuCl_3 + 2H_2O$, also mit 2 Mol. Krystallwasser ausscheidet, und SCHMIDT[3] hat gezeigt, daß das synthetische Koffein sich ebenso verhält.

Kaliumsalze werden im allgemeinen aus den Säuren durch Kaliumhydroxyd oder -Karbonat erhalten. Von den Salzen der Schwermetalle kommt man durch Umsetzung mit letzteren zu ihnen. Sind die Schwermetallverbindungen in Wasser unlöslich, so übergießt man sie mit Pottaschelösung und dampft auf dem Wasserbade ab; bei dieser Gelegenheit tritt dann quantitative Umsetzung ein.

Hat man Chlorkalium von einem organisch sauren Kaliumsalz zu trennen und will dies durch Alkohol bewirken, so muß man nach BARTH und SCHMIDT[4] fast absoluten nehmen, da sonst zu viel Chlorkalium mit in Lösung geht. Ist aber das organische Salz im absoluten Alkokol gar zu schwer löslich, so ist es am besten, in

---

[1] *Ann.* 62. 71. — [2] *Ar.* 1883. 182. — [3] *Ar.* 1883. 664.
[4] *B.* 12. 1262.

wässeriger Lösung zuerst das Chlorkalium mit Silbersul
in Kaliumsulfat überzuführen, welches schon in 70%ig
Alkohol so gut wie unlöslich ist.

Das Kalium wird stets als K_2SO_4, welches durch A
rauchen der Salze mit Schwefelsäure erhalten wird, gewog

König[1] erwähnt ein saures Kaliumsalz einer Oxynapht
sulfosäure.

In **Kobaltsalzen** bestimmt man das Metall als solch
da seine Oxyde beim Glühen im Wasserstoffstrom
dieses übergehen.

In **Kupfersalzen** bestimmt man das Kupfer als Cu_2
wie es durch Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstr
erhalten wird.[2]

Liebermann und Kühling[3] benutzten die Löslichk
des hygrinsauren Kupfers in Chloroform zur Re
gewinnung dieser Säure, indem sie die Chloroformlösu
mit Äther ausfällten und das Verfahren mehrmals wied
holten.

Kupfersalze liefern auch Doppelverbindungen m
organischen Basen, so erhielt Förster[4] Kupferacet
pyridin $Cu(C_2H_3O_2)_2 4C_5H_5N$, als er feingepulver
Kupferacetat mit überschüssigem Pyridin verrührte.

Es kommen auch organische Kupferverbindungen v
welche etwas flüchtig sind und deshalb weder für si
noch im Sauerstoffstrom geglüht werden können, oh
Verlust an Kupfer zu erleiden. Nach Walker[5] verfäh
man mit ihnen so, daſs man sie im Roseschen Tieg
zuerst gelinde im Schwefelwasserstoffstrom erwärmt, b
die organische Substanz verflüchtigt ist, und hierauf d
Analyse im Wasserstoffstrom beendigt.

Magnesiumsalze glüht man und wägt den Rücksta
als MgO.

Kiliani[6] diente als einer der Beweise für die Richti
keit der Formel der Digitogensäure der Metallgehalt d

---

[1] *B.* 22. 788.

[2] Die Brauchbarkeit dieser altbewährten Methode wird v
Uhl neuerdings *B.* 23. 2153. bestritten.

[3] *B.* 24. 410. — [4] *B.* 25. 3421. — [5] *B.* 22. 3246.

[6] *B.* 24. 343.

krystallisierten Magnesiumsalzes. Benetzt man diese Säure zuerst mit Alkohol, fügt dann stark verdünnte Kalilauge hinzu, bis gerade noch ein kleiner Rest Säure ungelöst bleibt, und giebt hierauf zu der filtrierten Lösung soviel Wasser, daſs Magnesiumnitrat (1 : 10) eben noch eine ganz schwache Trübung hervorruft, so scheidet sich nach Zusatz eines Überschusses von diesem Reagens innerhalb 24 Stunden das digitogensaure Magnesium in weiſsen Krusten ab, die mit kaltem Wasser gewaschen werden.

GAZE[1] erhielt das Magnesiumsalz der Propionsäure in krystallisiertem Zustande durch Lösen desselben in Alkohol und Zugabe von Essigester zu dieser Lösung.

Mangansalze analysiert man so, daſs man sie nach dem Verglühen nochmals mit salpetersaurem Ammoniak glüht, worauf der Rückstand aus Mn_3O_4 besteht.

Das Natrium in den **Natriumsalzen** wird als Na_2SO_4 bestimmt.

Die Löslichkeit der meisten organisch sauren Natriumsalze in Alkohol im Gegensatz zur Unlöslichkeit des Natriumkarbonats, sowie einer groſsen Anzahl sonstiger anorganischer und organischer Körper (aller Eiweiſsstoffe z. B.) in ihm, läſst häufig folgenden Weg zur Gewinnung organischer Säuren in Form ihres Natriumsalzes aus Gemischen verschiedenster Art praktisch erscheinen: Das Material wird mit wässriger heiſser oder kalter Natronlauge extrahiert, und im Filtrat hierauf das Ätznatron durch Einleiten von Kohlensäure in kohlensaures Salz übergeführt. Nachdem das Filtrat dann auf dem Wasserbade soweit wie möglich eingedampft ist, liefert die Extraktion des Rückstandes mit 80—90 %igem Alkohol das organisch saure Natriumsalz in verhältnismäſsig reinem Zustande.

BRÜHL[2] erhielt das Natriumsalz der Kamphokarbonsäure, indem er sie in Wasser suspendierte und hierauf Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion zugab. Nach dem Einleiten von Kohlensäure dunstete er die Flüssigkeit im Vacuum ein und nahm den Rückstand mit absolutem Alkohol wieder auf. Beim Eintrocknen

[1] *Ar.* 1891. 490. — [2] *B.* 24. 3390.

dieses Lösungsmittels wiederum über Schwefelsäure wurde ein krystallinisches Pulver erhalten, welches in Wasser, Methylalkohol und Chloroform leicht löslich war, und durch Verdunsten der wässerigen Lösung dieses Pulvers an der Luft kam er dann zu ziemlich wohlausgebildeten Krystallen des gesuchten Natriumsalzes.

BUCHNER[1] erwähnt, dafs das Natriumsalz der Acetylendikarbondiazoessigsäure in kaltem Wasser schwer löslich ist, und KÖNIG[2] beschreibt das saure Natriumsalz $C_{10}H_5(OH)(COOH)(SO_3Na)$, welches er erhielt, als er eine warme Lösung von Oxynaphtoësulfosäure mit gesättigter Kochsalzlösung in starkem Überschufs versetzte, und den entstandenen Niederschlag aus heifsem Wasser umkrystallisierte.

Nickelsalze hinterlassen nach dem Glühen NiO.

Die **Platindoppelsalze** sind wohl die am meisten von allen Salzen dargestellten. Man erhält sie durch Zugabe einer Platinchloridlösung zur meist wässerigen oder alkoholischen Lösung der salzsauren Base. Sie fallen gröfstenteils krystallinisch aus oder gehen doch sehr rasch in diesen Zustand über; so erwähnt z. B. NIETZKI,[3] dafs, wenn man die wässerige Lösung des Chlorhydrats des Phenosafranins mit Platinchlorid versetzt, ein roter käsiger Niederschlag entsteht, der sich nach wenigen Augenblicken in prachtvoll goldglänzende Blättchen verwandelt. In ihrer Zusammensetzung entsprechen diese Salze dem Platinsalmiak $PtCl_4 + 2NH_3 . HCl$, in dem das Ammoniak durch die betreffende Basis vertreten ist. Platindoppelsalze mit Krystallwassergehalt sind recht selten. BAEYER[4] teilt in der Beziehung mit, dafs das Doppelsalz des Chinolins 1 Mol. Krystallwasser $(C_9H_7N . HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ enthält, und erwähnt zugleich, dafs das Platinsalz des synthetischen Pikolins ohne nachweisbaren Grund bald mit, bald ohne solches krystallisiert.

Das Platindoppelsalz des Isochinolins krystallisiert nach ZINCKE[5] mit 2 Mol. Krystallwasser $(C_9H_7NHCl)_2$

---

[1] *B.* 22. 845. — [2] *B.* 22. 787. — [3] *B.* 16. 467.
[4] *B.* 12. 1322. — [5] *B.* 25. 1497.

$Cl_4 + 2H_2O$. Läfst man das Chloroplatinat des 1-Phenylmethylpyrazols aus Salzsäure, die überschüssiges Platinchlorid enthält, anschiefsen, so schliefst es nach ANDREOCCI[1] 3 Mol. Wasser ein. Löst man 1-Phenyl-3-methylpyrodiazolon mit Platinchlorid zusammen in wenig warmer rauchender Salzsäure, so erhält man ein Doppelsalz mit 4 Mol. Krystallwasser. Wie viele andere Platinsalze auch, läfst sich dies letztere nicht aus Wasser umkrystallisieren. Als SMOLKA und FRIEDRICH[2] zu einem Brei von konzentrierter Salzsäure und Phenylammelin sehr starke Platinchloridlösung fügten, löste sich beim Erwärmen alles. Da das beim Erkalten sich ausscheidende Platindoppelsalz aber durch Wasser zersetzt wurde, gaben sie sogleich zur noch warmen Lösung starken Alkohol und wuschen dann auch mit diesem die abgeschiedenen Krystalle.

Handelt es sich um die Wiedergewinnung der Base aus dem Doppelsalz, resp. um die Reingewinnung derselben auf diesem Wege, eine oft verwendete Methode, so wird man die Doppelverbindung im allgemeinen in Wasser aufschwemmen und durch Schwefelwasserstoff zerlegen. Das ausgeschiedene Schwefelplatin pflegt sehr schlecht zu filtrieren, und empfindliche Basen (Cholin z. B.) vertragen diese Behandlung überhaupt nicht. Nach SCHMIEDEBERG und HARNACK[3] erhält man daher das salzsaure Cholin aus dem reinem Platinsalz am zweckmäfsigsten durch Eindampfen der Lösung des Doppelsalzes mit der äquivalenten Menge Chlorkalium und Extrahieren der eingetrockneten Masse mit Alkohol, und GRAM[4] empfiehlt, diese Platinverbindung noch vorsichtiger, und zwar ohne Anwendung höherer Temperatur, mit Chlorkalium zu zerlegen. Der Alkohol nimmt dann also das Cholinchlorhydrat auf, während Kaliumplatinchlorid ungelöst zurückbleibt.

Unzersetzt flüchtige Basen gewinnt man aus den Doppelsalzen durch Destillation mit Natriumkarbonat.

---

[1] *B.* 24. *R.* 955. — [2] *M. Ch.* 11. 7. — [3] *A. Pth.* 6. 14.
[4] *A. Pth.* 20. 119.

Platindoppelsalze von abweichender Formel sind nur wenige bekannt. So hat HOFMANN,[1] als er das Amidin des *o*-Amidophenylmercaptans mit konzentrierter Salzsäure behandelte und das so gebildete Chlorhydrat, ohne es aufzulösen, mit Platinchlorid übergoſs, ein nadelförmiges Salz erhalten, das zu seiner Reinigung mit konzentrierter Salzsäure ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen ergab sich aus der Analyse die Zusammensetzung

$$C_8H_7N_3S \,.\, 2\,HClPtCl_4,$$

es hat sich also nur 1 Mol. Amidin mit 2 Mol. Salzsäure verbunden. Das ebenfalls dargestellte Golddoppelsalz der Verbindung zeigte aber die erwartete Zusammensetzung $C_8H_7N_3S \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$.

Den Platingehalt der Salze erfährt man aus dem Glührückstande. In allen Fällen, wo die Zusammensetzung einer Base lediglich aus dem Platinsalz erschlossen werden kann, ist aber eine Bestimmung des Chlors in denselben unerläſslich. Nach WALLACH[2] verfährt man dazu so: Das zu analysierende Platinsalz wird in einer Platinschale abgewogen, mit einer frisch bereiteten konzentrierten Auflösung von ½ bis 1 g Natrium in absolutem Alkohol übergossen, und der überschüssige Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgeraucht. Die Schale wird dann auf ein Dreieck gesetzt, und durch vorsichtiges Nähern der Flamme der Alkohol in derselben angezündet. Er sowohl wie das Alkoholat brennen nun ganz ruhig und ohne das mindeste Schäumen oder Verspritzen ab, wenn das Alkoholat frisch aus absolutem Alkohol bereitet war. Das Platinsalz wird unter Abscheidung von metallischem Platin völlig zerlegt, während sich alles Chlor an das Alkali bindet. Wenn die Flamme erloschen ist, wird die Schale noch kurze Zeit über freiem Feuer erhitzt, und nach dem Erkalten der Schaleninhalt, bestehend in Na_2CO_3, Pt, NaCl, C, in ein Becherglas gespült, mit Salpetersäure angesäuert und nach dem Filtrieren das Chlor gefällt. Das auf dem Filter befindliche Metall und der

[1] *B.* 20. 2253. — [2] *B.* 14. 753.

›hlenstoff werden in die Platinschale zurückgebracht, d das Platin wird als Glührückstand bestimmt. Die ıhlen für Chlor fallen sehr genau aus, die des Platins ssen manchmal zu wünschen übrig, reichen aber vollımmen aus, um das Verhältnis von ihm zum Chlor in en Salzen genau erkennen zu lassen.

Nach MYLIUS und FÖRSTER[1] ist es nicht ausschlossen, dafs der Verlust an Metall, welchen man so äufig bei Platinbestimmungen der organischen Doppelılze wahrnimmt, bisweilen darauf zurückzuführen ist, afs sich flüchtiges Kohlenoxydplatinchlorid bildet; bei em Erhitzen dieser Salze fehlt es ihm ja nicht an ielegenheit, mit Kohlenoxyd und Chlor in Reaktion zu eten.[2]

Quecksilbersalze werden nicht gerade häufig erwähnt. lan bestimmt das Metall in ihnen als Schwefelquecksilber. HEUSER und STÖHR[3] beschreiben ein Doppelsalz es $\alpha\alpha$-Dimethyldipyridyls von der Formel $C_{12}H_{12}N_2 . 2HCl + 6HgCl_2$.

Den Wert gerade dieser Doppelsalze zur Trennung ler ortsisomeren Basen in der Pyridinreihe erkannte ADENBURG. Man erhält das reine Pyridin[4] selbst in olgender Art: Man löst 20 g zwischen 114 und 118° iedendes Pyridin des Handels in 100 g 10%iger salzsäure und versetzt mit einer Lösung von 135 g Quecksilberchlorid in 1 l heifsen Wassers. Beim Ertalten krystallisiert dann ein Doppelsalz von salzsaurem Pyridin und Quecksilberchlorid aus, dessen Schmelzpunkt 176° durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser auf 178° erhöht werden kann. Durch Destillation mit Natron-

---

[1] *B.* 24. 2429.

[2] Nach DUVILLIERS (*Ann. Ch. Ph.* 5. 10. 872.) verfährt man zur Wiedergewinnung des Platins aus den Chlorplatindoppelsalzen, einer so oft zu lösenden Aufgabe, am besten folgender Art. Man trägt allmählich 100 g Doppelsalz in eine kochende Lösung von 50 g ameisensaurem Natrium und 50 ccm NaOH (30°B.) in 1 l Wasser ein. Die Reduktion beginnt augenblicklich, und nach einstündigem Kochen wäscht man das Platin mit heifsem salzsäurehaltigen Wasser aus.

[3] *J. pr. Ch.* 150. 437. — [4] *Ann.* 274. 4.

lauge wird aus ihm die Base wieder in Freiheit gese die nach dem Trocknen mit festem Kali nun bis z letzten Tropfen konstant bei 114° siedet.

Silbersalze stellt man nach den allgemeinen Metho dar. In manchen Fällen verwendet man das Silbernit besser in alkoholischer Lösung: es löst sich in 4 Teil kochenden Alkohols.[1] Auch Silbersulfat ist für viele U setzungen sehr geeignet, löst sich aber erst in 87 Teil Wassers. Silbersalze fallen fast stets neutral und wass frei aus und sind deshalb zur Bestimmung der Wertigk von Säuren u. s. w. sehr verwendbar.

Nach Königs und Körner[2] läfst sich die Destillati von Silbersalzen wohl in vielen Fällen mit Vorteil a wenden, wenn es darauf ankommt, Kohlensäure ab spalten. Sie wird namentlich dann den Vorzug vor d sonst üblichen Destillation der Säure oder ihrer Kalksal mit Basen den Vorzug verdienen, wenn aufser der Kar xylgruppe noch stark saure Hydroxyle, wie bei d aromatischen Oxysäuren z. B., vorhanden sind. A sie die Oxycinchoninsäure mit Basen destillierten, fa Verkohlung statt; als sie aber 5 g des Silbersal $(C_9H_5OHN).CO_2Ag)$ im Verbrennungsrohr im Kohl säurestrom erhitzten, bekamen sie unter geringer V kohlung neben Chinolin 2 g Oxychinolin.

Während nach Mendelejeff[3] für das Silber charak ristisch ist, dafs es mit anorganischen Säuren we basische noch saure Salze bildet, sind saure Salze m organischen Säuren bekannt.

So ist von Thate[4] das neutrale $C_{16}H_{12}N_2O_7Ag_2$ u das saure $C_{16}H_{13}N_2O_7Ag$ azoxyorthophenoxylessigsa Silber beschrieben worden, und Schmidt[5] konnte neutra jervasaures Silber $C_7H_2Ag_2O_6$ darstellen, aber auch d saure Salz $C_7H_3AgO_6 + H_2O$ erhalten. Merkwürdig u abnorm zusammengesetzt ist nach Jeanrenaud[6] d Silbersalz der Tetrahydrodioxyterephtalsäure, nämli

---

[1] Gmelin, *Handbuch* 3. 624. — [2] *B.* 16. 2153.
[3] *Grundlagen der Chemie.* Petersburg 1891. S. 1092.
[4] *J. pr. Ch.* 137. 157. — [5] *Ar.* 1886. 521. — [6] *B.* 22. 12

$H_2(OAg)_2(COOAg)_2H_4 + 2H_2O$, und CLAUS und OHLSTOCK[1] erhielten neben dem Amarinsilber $C_{21}H_{17}N_2Ag$ ich das Diamarinsilbernitrat $(C_{21}H_{18}N_2)_2 . AgNO_3 + H_2O$ grofsen Krystallwasser haltigen Krystallen, als sie eine koholisch wässerige Lösung von Amarin und Silbernitrat nige Wochen stehen liefsen. Eine ähnliche Doppelerbindung liefert das dimethylpyronsaure Silber, und die leiche seltene Eigentümlichkeit kommt dem Diphenylyronkarbonsauren Silber zu, dessen Doppelsalz der Formel $(C_{18}H_{11}AgO_4)_2 + AgNO_3$[2] entspricht.

SCHMIEDEBERG und MEYER[3] fanden, dafs das Silberalz der Camphoglykuronsäure mit 3 Mol. Krystallwasser ich ausscheidet und nach der Formel $C_{16}H_{23}AgO_8 + 3H_2O$ usammengesetzt ist, und ECKHARDT[4] konstatierte im Silberalz den Metachinaldinakrylsäure $C_{13}H_{10}NO_2Ag + 4H_2O$ ogar 4 Mol. desselben.

Das beim Glühen organischer Silbersalze hinterbleibende Metall ist oft kohlehaltig.

In **Strontiumsalzen** wird das Strontium als $SrSO_4$ bestimmt.

Das **Zink** wird als ZnO gewogen.

Zinksalze scheinen zur Reindarstellung mancher Säuren besonders geeignet zu sein. So kamen HELL und REMPEL[5] n folgender Art zur reinen Oxykorksäure: Die wässerige Lösung der sirupös erhaltenen Säure wurde mit Ammoniak neutralisiert und alsdann durch eine gesättigte Lösung von Zinksulfat gefällt. Das auf dem Saugfilter gesammelte Zinksalz wurde in einer Porzellanschale mit der erforderlichen Menge mäfsig konzentrierter Schwefelsäure zersetzt, und die in der Zinksulfatlösung schwer lösliche und darin sich fein krystallinisch ausscheidende Oxykorksäure abgesaugt, getrocknet und aus Äther umkrystallisiert. Die gleiche Methode diente BUJARD und HELL[6] zur Reinigung der Oxyazelainsäure.

Die Zinksalze isomerer Säuren zeigen oft charakteristische Unterschiede. Das der Gährungsmilchsäure

[1] *B.* 18. 1849. — [2] *B.* 23. 3733. — [3] *Z.* 3. 433.
[4] *B.* 22. 276. — [5] *B.* 18. 817. — [6] *B.* 22. 70.

krystallisiert z. B. mit $3 H_2O$, das der Fleischmilchsä
mit $2 H_2O$, das der Äthylenmilchsäure mit $4 H_2O$, u
ebenso ist ihre Löslichkeit in Wasser und in Alko
eine ganz verschiedene.

MELIKOW[1] trennte geradezu die β- und γ-Chloro
buttersäure durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Zi
salze in Wasser.

Auch seine Doppelsalze mögen manchmal in der A
wie es HEINTZ bei der Äthylenmilchsäure gelungen, z
Reinigung von Säuren dienen können. Die Salze die
Säure krystallisieren wegen ihrer leichten Löslichkeit
Wasser nämlich kaum oder sehr schwer; als HEINTZ[2] al
den Vorrat an unreiner freier Säure in zwei Teile teil
die eine Hälfte mit Kalk, die andere mit Zinkoxyd sätti
und die Lösungen zusammengab, fiel sogleich ein T
des Doppelsalzes aus, während er den Rest durch V
dunsten der Mutterlauge erhielt. Das eventuell u
krystallisierte Salz befreite er durch Schwefelwasserst
vom Zink, durch eine genau gewogene Menge Oxalsä
vom Kalk und kam so zu reiner Äthylenmilchsäure,
auf anderem Wege aus dem Ausgangsmaterial abzuscheid
nicht mehr möglich gewesen war.

Zur Gewinnung von Basen als schwefelsaure Sa
direkt aus den Chlorzinkdoppelsalzen mag ein im groß
angewandtes Verfahren[3] manchmal auch im Laborator
dienlich sein. Dort wird z. B. eine Lösung des sa
sauren Zinkdoppelsalzes des Diamidokarbazols mit Natri
sulfat versetzt, und dieser Zusatz veranlaßt die A
scheidung des schwer löslichen schwefelsauren Diami
karbazols in Krystallen.

Zinnchlorürdoppelsalze kommen häufig vor, ind
sie aus Reduktionsgemischen mit Zinn und Salzsäure a
krystallisieren.

Nach HOFMANN[4] dürfte das **Zinntetrachlorid** bei
Untersuchung flüchtiger Basen nicht selten mit Vor
Verwendung finden. So trennte er Koniin vom γ-Konic

---

[1] *J. B.* 1885. 1350. — [2] *Ann.* 157. 294.
[3] *D. R. P.* 46438. — [4] *B.* 18. 115.

dem er die Mischung der Chlorhydrate beider Basen s zur Krystallisation eindampfte und mit einer konzenierten Lösung von Zinnchlorid versetzte, wobei ein berschuſs des letzteren sorgfältig zu vermeiden ist. Nach inigen Augenblicken erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von salzsaurem γ-Koniceinzinnchlorid, während las entsprechende Koniinsalz, welches nicht krystallisiert, ondern zu einer gummiartigen Masse eintrocknet, in der Mutterlauge bleibt. Durch Umkrystallisieren u. s. w. kommt man schlieſslich zum reinen γ-Konicein. Für die Analyse wurde das Salz $2(C_{18}H_{15}N.HCl).SnCl_4$ in Wasser gelöst, das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzinn nach dem Glühen an der Luft als Zinnoxyd gewogen.

Auſser mit den anorganischen Basen werden natürlich auch Salze mit der Unzahl der zur Verfügung stehenden organischen Basen dargestellt, die oftmals charakteristisch für die betreffende Säure sind oder zu ihrer Reingewinnung dienen können. So ist das Anilinsalz der Allozimmtsäure[1] unlöslich in Benzol, während die ihr so auſserordentlich nahestehende isomere Hydrozimmtsäure aus Benzollösung durch Anilin nicht gefällt wird, und E. Fischer[2] fand, daſs die völlige Reinigung der Talonsäure passend mit Hülfe des talonsauren Brucins ausgeführt wird. Um dasselbe zu gewinnen, kocht man die verdünnte wässerige Lösung dieser Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Brucin 15 Minuten und verdampft zum Sirup, der in der Kälte zu krystallisieren beginnt. Zur Entfernung des noch vorhandenen Wassers wird die Krystallmasse mit absolutem Alkohol angerieben, filtriert und dann in heiſsem Methylalkohol gelöst, aus dem das reine Salz anschieſst.

Zum Schluſs noch eine Bemerkung betreffs Veraschung **explosiver** Salze. Man wird die Heftigkeit der Reaktion durch Vermischen mit Sand zu mäſsigen, oder sie vor

[1] *B.* 25. 951. — [2] *B.* 24. 3624.

dem Veraschen in nicht-explosive Verbindungen ü
zuführen versuchen, indem man sie nach dem Wä
mit einer starken Mineralsäure oder Bromwasser etc.,
dem Glühen im Tiegel abraucht. FISCHER[1] zerse
z. B. das explosive diazoäthansulfosaure Kalium du
Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Was
bade und konnte hernach den Rückstand wie gewöhnl
glühen.

Zweitens soll die jetzt wohl beste Methode
Bestimmung des **Aschengehalts** organischer salzhalti
Gemische mitgeteilt werden. Fest steht, dafs man
vielen Fällen durch einfaches Glühen in einer offe
Schale die Kohle nicht vollkommen verbrennen
somit auf diesem Wege keine weifse Asche erzie
kann. Die schmelzenden Alkalisalze umhüllen einze
Kohleteilchen und schützen sie dadurch vor der V
brennung. Ebenso ist es nicht zu empfehlen, den v
kohlten Stoff mit Ammoniumnitrat (GORUP BESANEZ),
Hülfe von Sauerstoff oder durch Schmelzen mit Soda u
Salpeter (STAHEL) zu verbrennen, denn diese Hülfsmi
bringen anderweitige Gefahren (Spritzen) oder Unbeque
lichkeiten (die bedeutende Menge Soda und Salpet
wenn man einigermafsen grofse Menge einzuäschern h
mit sich. Für eine genaue Bestimmung des Asch
gehaltes ist eine Verbrennung mit Salpeter allein ebenf
unbrauchbar. Durch Glühen, und besonders star
Glühen, erhält man auch bei derartigen Zusätzen Verlu
an Asche, denn Chloralkalien verflüchtigen sich dal
Überdies erreicht man selbst durch starkes und lan
Glühen (6 Stunden empfiehlt GRAANBOOM[2]) kein völli
Weifsbrennen.

Allen angeführten Beschwerden geht man na
BEMMELEN[3] durch folgende Methode aus dem Wege: I
trockene Substanz wird portionsweise zuerst in ei
Platinschale in einer dünnen Schicht ausgebreitet u
mit kleinen Flammen vorsichtig und langsam verkol

---

[1] *Ann.* 199. 303. — [2] *Dissertat.* Amsterdam 1881.
[3] *Z.* 7. 505.

sobald die trockene Destillation aufgehört hat, wird die zusammengebackene Kohle vorsichtig gelöst, umgekehrt und aufs neue erhitzt. Auf diese Weise gelingt es die ganze Masse zu verkohlen, ohne dafs durch Aufblähen ein Verlust herbeigeführt wird. Hat man einige Platinschalen zur Verfügung, so lassen sich 50 g in 1—2 Tagen leicht so verarbeiten. Die ganze Kohlenmenge wird schliefslich wiederum in Portionen in einer oder zwei Platinschalen, noch besser in einem Platinkasten von Deville, in einen Muffelofen (etwa von Wiesnegg) gebracht.

Dieser wird bis zur schwachen Dunkelrotglut erhitzt, bei welcher Temperatur Chlorkalium und Chlornatrium sich nicht verflüchtigen. In solchem Muffelofen herrscht ein so guter Luftzug, dafs die Kohle meist schnell in ihm verzehrt wird. Sollte aber ein geringer Rest von ihr nicht verbrennen wollen, so spült man den Inhalt der Schalen in ein Becherglas. Die rückständige und mit Wasser ausgezogene Kohle wird auf einem kleinen Filter gesammelt und mit diesem wiederum in der Muffel verbrannt. Jetzt, wo sie grofsenteils von den Alkalichlorüren und -phosphaten befreit ist, verbrennt sie leicht unter Hinterlassung einer rein weifsen Asche. Durch Hinzufügen des Rückstandes des wässerigen Auszuges erhält man den gesamten Aschengehalt.

Diazotieren.

Griess hat Körper der Diazoreihe bekanntlich zuerst durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Salze von Amidoverbindungen[1] erhalten. Da ihnen eine ganz aufserordentliche Reaktionsfähigkeit zukommt, werden sie sehr viel dargestellt, häufig aber nicht als solche aus den Lösungen erst abgeschieden, sondern sogleich in dieser

[1] Hinsichtlich der direkten Benutzung von Lösungen dieser, wie man sie durch Reduktion der zugehörigen Nitroderivate erhält, siehe den Schlufs der Mitteilungen im Abschnitt „Reduktion“ über den Gebrauch des Zinns in saurer Lösung.

weiterverarbeitet, zumal ein beträchtlicher Teil von ihnen im trockenen Zustande aufserordentlich explosiv ist, und Diazobenzolnitrat z. B. schon bei gelindem Erhitzen heftiger als Knallquecksilber[1] explodiert.

Man stellt sie jetzt nur noch selten durch Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf die Salze und Ester von Amidoverbindungen dar, sondern man läfst diese in der sauren Lösung sich durch Zugabe von **Natriumnitrit,** resp. Kaliumnitrit entwickeln, anstatt welcher beiden auch Amylnitrit verwendet wird, während salpetrigsaures Silber oder Oxydationswirkungen kaum je zu ihrer Gewinnung in Anwendung gekommen sind.

Man bereitet salpetrigsaures Gas durch Erwärmen von ca. 50%iger Salpetersäure mit Arsentrioxyd auf dem Wasserbade, eine Methode, die es in ruhigem Strome liefert.

Nimmt man an Stelle der arsenigen Säure Stärke, so erhält man im Gegensatz hierzu einen nur kurze Zeit anhaltenden sehr heftigen Gasstrom.

Auch kann man die gasförmige Säure aus salpetrigsaurem Natrium und verdünnter Schwefelsäure entwickeln.

Über die genaue Zusammensetzung der auf einem dieser Wege erhaltenen Gase ist man sich bekanntlich nicht klar und wird wahrscheinlich nur unter gleichen Arbeitsbedingungen ein gleich zusammengesetztes Gasgemisch erhalten. So giebt SILBERSTEIN[2] an, dafs, wenn man in Tribromanilin, welches in Alkohol halb gelöst halb suspendiert ist, unter Abkühlung salpetrige Säure, welche durch Erwärmen von Arsentrioxyd mit Salpetersäure entwickelt wird, im raschen Strome einleitet, man der Hauptsache nach salpetersaures Tribromdiazobenzol erhält. Leitet man dagegen salpetrige Säure, die sich ohne Erwärmen der Arsenigen- und Salpetersäure entwickelt, im langsamen Strome ein, so bildet sich, indem der gröfste Teil des Tribromanilins selbst bei lange fortgesetztem Einleiten unangegriffen bleibt, Hexabromdiazoamidobenzol.

---

[1] BERTHELOT. *B. Par.* 37. 385. — [2] *J. pr. Ch.* 135. 101.

Einen **Überschuſs** an eingeleiteter Säure erkennt man ıch Barth[1] daran, daſs vorgelegtes Barytwasser deutlich etrübt wird.

Piria[2] war zuerst mit Hülfe von salpetriger Säure u interessanten Umsetzungen gekommen, indem er mit hrer Hülfe das Asparagin in salpetersaurer Lösung in pfelsäure

$$\begin{array}{l} CH.NH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \\ \text{Asparaginsäure} \end{array} + NO_2H = \begin{array}{l} CH.OH.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \\ \text{Äpfelsäure} \end{array} + N_2 + H_2O$$

ibergeführt hatte, und nach ihm hatte namentlich Strecker[3] us vielen Amiden die entsprechenden Oxyverbindungen rhalten.

Ganahl[4] hat aber, wie Chiozza mitteilt, als erster bei Einwirkung von salpetrigsaurem Gas auf Naphtylamin lie Bildung eines Körpers beobachtet, welcher an Stickstoff reicher als das Ausgangsmaterial ist. Griess[5] gelangte dann bei Einwirkung des Gases auf in Salpetersäure gelöstes *m*-Dinitro-*o*-Amidophenol (Pikraminsäure) zu einem Produkt, welches er in Rücksicht darauf, daſs dasselbe vollständig den Typus des Phenols bewahrt und namentlich wegen der eigentümlichen Form, in welcher die Hälfte des Stickstoffs in ihm enthalten ist, in Ermangelung eines besseren den Namen **Diazodinitrophenol** gab. Sehr bald fand er,[6] daſs man sowohl in alkoholischer wie in ätherischer salpetersaurer Lösung arbeiten kann, daſs aber niedrige Temperatur ein Haupterfordernis beim Diazotieren ist, und daſs die Einwirkung auf freie Amidogruppen anders, als wenn dieselben an Säure gebunden sind, verläuft.

Läſst man auf eine kalte alkoholische Lösung von Amidobenzoesäure salpetrigsaures Gas wirken, so bildet sich Diazoamidobenzoesäure. Setzt man jedoch die Amidobenzoesäure, in kalter wässeriger oder alkoholischer Salpetersäure gelöst, der Einwirkung des salpetrigsauren

[1] *M. Ch.* 1. 882. — [2] *Ann.* 68. 349. — [3] *Ann.* 68. 54.
[4] *Ann.* 99. 240. — [5] *Ann.* 113. 207. — [6] *Ann.* 120. 126.

Gases aus, so scheidet bei Anwendung einer konzentrierten Lösung sehr bald Salpetersäure-Diazobenzoesäure aus.

Zur Darstellung des salpetersauren Diazobenzols[1] liefs er salpetrigsaures Gas auf salpetersaures Anilin

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N\,H_2\,H\,NO_3 \\ \quad + N\,O_2H \end{array} = C_6H_5.N:N.NO_3 + 2H_2O$$

Anilinnitrat + salpetrige Säure = Diazobenzolnitrat + Wasser

einwirken, welches mit einer zu seiner Lösung unzureichenden Menge Wasser übergossen war, indem er dafür sorgte, dafs die Temperatur nicht über 30° stieg. Sobald Kalilauge aus einer Probe kein Anilin mehr ausschied, wurde die Reaktion als beendigt angesehen und die filtrierte wässerige Lösung des Produkts mit dem dreifachen Volum starken Alkohols versetzt. Nach Zugabe von etwas Äther schied sich die neue Verbindung alsdann fast vollständig in krystallisiertem Zustande ab. Auch stellte er[2] schon 1867 die erste der nun für die Herstellung der substantiven Farbstoffe so wichtig gewordenen Tetrazoverbindungen dar, indem er eine wässerige Lösung von salpetersaurem Benzidin mit salpetriger Säure behandelte; die von etwas brauner Materie abfiltrierte Lösung lieferte nach Zusatz von Alkohol und Äther krystallisiertes Tetrazodiphenylnitrat

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2.HNO_3 \\ | \\ C_6H_4.NH_2.HNO_3 \end{array} + 2NO_2H = \begin{array}{l} C_6H_4.N:N.NO_3 \\ | \\ C_6H_4.N:N.NO_3 \end{array} + 4H_2O.$$

Benzidinnitrat + salpetrige Säure = Tetrazodiphenylnitrat + Wasser.

Solche alkoholisch ätherische Mutterlaugen mufs man, wie er mitteilt, ehe man sie zum Zwecke der Wiedergewinnung des Äthers der Destillation aus dem Wasserbade unterwirft, mit etwas Wasser schütteln, um etwa in ihr vorhandene Krystalle in Auflösung zu bringen. Die Unterlassung dieser Vorsichtsmafsregel kann zu den gefährlichsten Explosionen Veranlassung geben.

HEINZELMANN[3] leitete durch eine alkoholische Lösung von krystallisierter Anilindisulfosäure in starkem Alkohol

[1] *Ann.* 137. 41. — [2] *J. B.* 1866. 461 u. *J. pr. Ch.* 101. 91
[3] *Ann.* 188. 174.

petrigsaures Gas und fällte die Lösung mit Äther. Die fangs ölige Abscheidung erstarrte beim Stehen über hwefelsäure zu Krystallen der Diazobenzoldisulfosäure.

Manche Diazoderivate sind auch in absolutem Alkohol ılöslich. So erhielt ASCHER,[1] nachdem er in diesem ittel Amidotoluolsulfosäure suspendierte, nach dem Einiten der salpetrigen Säure sogleich einen Brei von kryallisierter Diazotoluolsulfosäure. Nach MOHR[2] vermag ber Alkohol manchmal die Diazotierung zu verhindern. ir fand nämlich, dafs die *p*-Diazobenzilsulfosäure nicht ntsteht, wenn man zu der mit absolutem Alkohol überossenen Amidosäure salpetrige Säure leitet, dafs sie aber rhalten wird, wenn man das Agens auf die mit Wasser bergossene Säure wirken läfst, worauf man sie aus der rässerigen Lösung durch Alkohol fällen kann.

Manche Diazoverbindungen lassen sich aus ihrer rässerigen Lösung nicht einmal durch Eingiefsen in ither-Alkohol gewinnen. Sie können aber dann in einelnen Fällen durch Zusatz von Mineralsäuren teils als reie Diazoverbindung, teils als Salze abgeschieden werden.

So teilt KOLLREPP[3] mit, dafs, als er Chloramidohenolsulfosäure in eiskaltem Wasser suspendierte und alpetrige Säure durchleitete, nach kurzer Zeit eine klare ösung entstanden war, aus der aber selbst beim Einiefsen in Äther-Alkohol nichts ausfiel; als er jedoch gasörmige Salzsäure einleitete, erhielt er Krystalle, welche ich als Chlordiazophenolsulfosäure erwiesen, die sich ıus verdünnter Salzsäure umkrystallisieren liefs.

SCHMITT[4] diazotierte salzsaures Amidophenol in der Art, dafs er es mit absolutem Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt war, übergofs, indem er gleichzeitig mit Eiswasser kühlte. Als er hierauf zu der so erhaltenen Flüssigkeit viel Äther setzte, erstarrte das Ganze sehr bald durch die Menge des auskrystallisierenden salzsauren Diazophenols.

---

[1] *Ann.* 161. 8. u. 172. 235. — [2] *Ann.* 221. 220.
[3] *Ann.* 234. 29. — [4] *B.* 1. 67.

Die immerhin wenig bequeme Art des Diazoti
mit salpetrigsaurem Gas wird jetzt wohl nur noc
Laboratorien angewendet, wo man aber auch fast
wie im groſsen nunmehr so arbeitet, daſs man zu
gesäuerten Lösungen der zu diazotierenden Amide Nat
nitritlösung — das Natriumnitrit des Handels pflegt
$NaNO_2$ zu enthalten — flieſsen läſst,[1] so daſs die
petrige Säure in statu nascendi und quantitativ zur
kung gelangt. Dadurch ist das Diazotieren zu eine
leicht ausführbarsten Operationen geworden.

In folgender ebenso präzisen wie klaren Weise
Friedländer[2] über das Verfahren, sowie das Verh
der Substanzen dabei folgendes mit: Aromatische pri
Aminbasen, wie Anilin, Xylidin etc., deren Salz
Wasser leicht löslich sind, werden in saurer Lö
durch Zugabe der molekularen Menge in Wasser gel
Natriumnitrits fast momentan diazotiert. Schwer lös
Salze, wie Benzidinsulfat, erfordern eine mehrstü
Einwirkungsdauer; das Gleiche gilt von den in W
meist sehr schwer löslichen Amidosulfosäuren, wie
anilsäure, Naphtionsäure. Behufs feinerer Verteilun
Wasser werden diese stets aus ihrer alkalischen Lö
durch Säuren abgeschieden und dann direkt der
wirkung der molekularen Menge von Natriumnitrit
Gegenwart 1 Mol. Salzsäure ausgesetzt. Nach m
stündigem Stehen in der Kälte ist dann auch hier
Umsetzung eine vollständige und quantitative.

Fischer und Kuzel[3] lösten z. B. in der W
10 Teile Amidozimmtsäure in 9 Teilen Salzsäure (
Gew. 1.19) entsprechend 2 Mol. und in 70 Teilen Wa
lieſsen die Lösung erkalten bis sich eine reichliche M
von Krystallen abgeschieden hatten, und fügten
unter Kühlen und Umschütteln die berechnete M
Natriumnitrit zu. Gewöhnlich geht hierbei die g
Salzmasse in Lösung und nach kurzer Zeit scheidet

---

[1] Siehe Meyer und Ambühl. *B.* 8. 1074.
[2] *Fortschritte der Farbenfabrikation.* I. 542.
[3] *Ann.* 221. 272.

die salzsaure Diazoverbindung als gelbliches Krystallpulver ab.

ERDMANN[1] verfuhr speziell in folgender Weise: 180 g Naphtionsalz wurden zu 800 ccm in warmem Wasser gelöst und die Lösung wieder abgekühlt. In einer grofsen Schale mischt man nun 1—2 l Wasser mit 650 ccm verdünnter Salzsäure von 13°/o Gehalt oder mit 110—120 g englischer Schwefelsäure und kühlt durch reichlich eingeworfene kleine Stücke gewaschenen Eises. In diese Schale münden zwei Büretten, von denen die eine mit 5°/oiger Natriumnitritlösung, die andere, mit sehr feiner Ausflufsöffnung versehene, mit der Naphtionsalzlösung angefüllt ist. Zunächst läfst man einige Kubikcentimeter Nitrit einlaufen, dann in kontinuierlichem aber sehr dünnem Strahl von der Naphtionsalzlösung, indem man durch hurtiges Rühren mit dem Glasstab ein Zusammenballen der sich in der sauren Flüssigkeit anfänglich ausscheidenden Naphtionsäure verhindert und gleichzeitig so viel Nitrit nachlaufen läfst, dafs die Flüssigkeit stets schwach nach salpetriger Säure riecht und ein herausgenommener Tropfen Jodkaliumstärkepapier stark bläut. Im ganzen werden ca. 760 ccm Nitrit verbraucht. Zum Schlufs mufs auch nach viertel- bis halbstündigem Stehen die Reaktion mit Jodkaliumstärkepapier eintreten, widrigenfalls es noch an Nitrit fehlt. Die rein gelb gefärbte Diazoamidoverbindung wird nach dem Absitzen auf einem Koliertuch gesammelt, mit Wasser gewaschen, abgeprefst und auf Thontellern im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Aber es ist, wenn man die Verbindung nicht im trockenen Zustande braucht, vorzuziehen, sie in hohen Cylindern durch Dekantieren auszuwaschen, die Flüssigkeit alsdann auf 1,8 l aufzufüllen und sie so als 10°/oige Paste zum Gebrauch aufzubewahren.

GABRIEL[2] kochte 5 g Amidozimmtsäure mit 7,5 g Salzsäure von 20°/o und 27,5 g Wasser bis zur Lösung, liefs dann abkühlen und setzte zu dem noch lauwarmen Krystallbrei des entstandenen Chlorhydrats nach und nach

[1] *Ann.* 247. 329. — [2] *B.* 15. 2295.

eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser. Dabei wird das Magma flüssig; nur geringe Mengen einer gelben Substanz bleiben ungelöst. Man filtriert die Lösung schnell ab und versetzt sie mit dem etwa doppelten Volumen konzentrierter Salpetersäure, wodurch sich sehr bald die gelbbraunen Krystalle des Nitrats der Orthodiazozimmtsäure (5 g) ausscheiden.

Bernthsen[1] löste 3 g Amidodiäthylanilinthiosulfosäure in 0,6 g Kali und Wasser und gofs die Lösung in etwa 300 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 15). Zu der stark sauren Flüssigkeit, die durch Eis auf $+3^0$—5^0 gekühlt war, wurde langsam eine Lösung von 0,75 g Natriumnitrit gegeben. Die filtrierte Reaktionsflüssigkeit liefert beim Versetzen mit Ammoniak eine feste Fällung, welche von Äther aufgenommen wird. Nach dem Trocknen läfst man die ätherische Lösung verdunsten. Die hinterbleibenden Krystalle werden durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther gereinigt, sie sind

$C_6H_3\langle N.(C_2H_5)_2, \; N{=}N, \; S \rangle$ Diazothiodiäthylanilin.

Will man anorganische Salze vermeiden, so säuert man statt mit Salz- oder Schwefelsäure mit Oxalsäure an.

Das anorganische vermeidet man ganz, wenn man als Quelle für die salpetrige Säure Amylnitrit verwendet.

Victor Meyer und Ambühl[2] lösten Anilin (2 Mol.) in seinem mehrfachen Volum Äther, fügten genau 1 Mol. Amylnitrit hinzu, und liefsen in offenen Schalen über Schwefelsäure verdunsten. Ohne die geringste Harzbildung erhält man schöne, harte, goldgelbe, durchsichtige Krystalle von Diazoamidobenzol, die nur noch abgeprefst zu werden brauchen, um den gebildeten Amylalkohol völlig zu entfernen. Ihre Entstehung erfolgt nach der Gleichung

$$2C_6H_5NH_2 + C_5H_{11}ONO = H_2O + C_6H_5N_2HC_6H_5 + C_5H_{11}OH.$$

---

[1] *Ann.* 251. 56. — [2] *B.* 8. 1074.

Nach PABST und GIRARD[1] soll Sulfanilsäure mit Bleikammerkrystallen erhitzt werden, um zur Diazoverbindung zu kommen.

Nach MÖHLAU[2] erhält man Diazobenzolchlorid bei Einwirkung von 7 Teilen Zinkstaub unter allmählicher Zugabe von 34 Teilen Salzsäure (spez. Gew. 1,16) auf eine abgekühlte Lösung von 15,5 Teilen salpetersauren Anilins in 500 Teilen Wasser.

$$C_6H_5NH_2.NO_3 + Zn + 3HCl = C_6H_5N.N.Cl + ZnCl_2 + 3H_2O.$$

Die Reaktion soll von ganz allgemeiner Anwendbarkeit sein.

Von Hydrazinverbindungen ausgehend kann man durch Oxydation zu Diazoverbindungen kommen:

$$\underset{\text{Äthylhydrazinsulfosaures Kalium}}{C_2H_5.NH.NH.SO_3K} + O = \underset{\text{Diazoäthansulfosaures Kalium.}}{C_2H_5.N:N.SO_3K} + H_2O.$$

So kam FISCHER[3] zum diazoäthansulfosauren Kalium, als er die konzentrierte wässerige Lösung der Hydrazoverbindung mit einem Überschuſs von gelbem Quecksilberoxyd versetzte und sofort filtrierte. Durch Zusatz von Alkohol und schlieſslich Äther erhielt er die Verbindung in Krystallen.

Während die salpetrige Säure die primären aromatischen Amine in saurer Lösung in Diazoverbindungen (bei Fehlen von Säure in Diazoamidoverbindungen) verwandelt, werden die aliphatischen Amine bekanntlich, ohne daſs Diazoverbindungen als Zwischenprodukt an die Stelle der NH_2-Gruppe treten, sofort hydroxyliert.

CURTIUS[4] hat aber dann gezeigt, daſs man durch **Diazotieren von Estern aliphatischer Amidosäuren** zu Diazoverbindungen der Fettreihe kommen kann, welche ebenso reaktionsfähig wie die der aromatischen Reihe sind und deren Untersuchung ihn bekanntlich zu so auſserordentlich interessanten Körpern, wie der Stickstoffwasserstoffsäure $\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\!\!>\!N{-}H$, führte.

---

[1] *D. R.-P.* 6034. — [2] *D. R.-P.* 25146. — [3] *Ann.* 199. 302.
[4] *J. pr. Ch.* 146. 401.

Den Diazoessigester stellt man z. B. so dar, dafs m
50 g auf dem Wasserbade von überschüssiger Salzsä
befreites Amidoessigsäureesterchlorhydrat $CH_2<^{NH_2.H}_{COO.C}$
in einem Scheidetrichter von 1 l Inhalt in möglic
wenig Wasser auflöst, wobei Abkühlung bis unter
eintritt, und zu dieser Flüssigkeit 25 g Natriumnit
ebenfalls in konzentrierter wässeriger Lösung set
Wenn die Substanzen rein waren, tritt keine Ausscheidu
von Diazoessigester ein; sobald man aber tropfenwe
verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, beginnt die Flüss
keit sich unter allmählicher Temperaturerhöhung
trüben. Auf der Oberfläche der anfangs milch
scheinenden Lösung sammeln sich gelbe Öltröpfchen,
schliefslich eine ölige Schicht bilden. Es ist aber v
zuziehen, die milchige Trübung alsbald mit Äther a
zuschütteln. Der ätherische Auszug wird abgehob
wiederum Schwefelsäure zugegeben, wieder ausgeäth
und so fort, solange noch eine Trübung wahrgenomm
werden kann. Aus der ätherischen Lösung wird da
der Diazoessigester gewonnen, wobei wegen seiner
plosiven Eigenschaften durchaus Vorsicht geboten ist.

Estergewinnung.

Man versteht unter Estern Säureäther; sie sind
Alkohole zu betrachten, deren alkoholischer Wassers
durch Säureradikale, oder als Säuren, deren Karbox
wasserstoff durch Alkoholradikale vertreten ist.

Man erhält Säureester **durch Einleiten von trock
nem salzsauren Gas** in eine, wenn nötig, erwärmte Lösu
der betreffenden Säure oder eines Säureanhydrids in d
entsprechenden Alkohol. Die wasserentziehende Kr
der trockenen Salzsäure bewirkt die Esterbildung

$$HCOOH + CH_3OH = HCOO.CH_3 + H_2O.$$

Ameisensäure + Methylalkohol = Ameisensäuremethylester + Was

Man kann auch von den Silbersalzen der betreffenden Säuren ausgehen, diese im wasserfreien Alkohol suspendieren und nunmehr die Salzsäure einleiten.[1]

Aus zweibasischen Säuren vermögen sich unter diesen Bedingungen saure Ester zu bilden.

Da fast alle Ester in Wasser unlöslich sind, gewinnt man sie, nachdem die Flüssigkeit mit salzsaurem Gas gesättigt ist und wohl auch längere Zeit damit gestanden hat, durch Eingiefsen derselben in viel Wasser, worauf sie sich als Öle abscheiden. Falls sie ein wenig löslich sind, mufs das Wasser mit Äther ausgeschüttelt werden. Zugabe von Kaliumkarbonat zum Wasser erleichtert das Ausschütteln meist bedeutend, das die Ester in einer starken Pottaschelösung weit weniger löslich zu sein pflegen.

Aus den Ölen erhält man den gröfsten Teil von ihnen durch fraktionierte Destillation im reinen Zustande, indem sie, wenn sie nicht von Ausgangsmaterialien mit allzu komplizierter Strukturformel herstammen, meist bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt flüchtig sind.

Ausnahmen, wie der Benzoesäureisopropylester, der nach Linnemann[2] bei der Destillation sich völlig in Benzoesäure und Propylen spaltet, sind so selten, dafs dieses Verhalten geradezu zur Erkennung von Isopropylalkohol dienen kann. Auch teilen Anschütz und Bennert[3] mit, dafs der Linksäpfelsäuredimethylester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck quantitativ in Fumarsäuremethylester und Wasser zerfällt.

Ist das Ausgangsmaterial eine feste Säure gewesen, so mufs man das durch Eingiefsen in Wasser erhaltene Öl mit alkalischem Wasser waschen, um den nicht-veresterten Teil derselben — die Veresterung nach dieser Methode verläuft durchaus nicht quantitativ — zu entfernen. Läfst man ihn darin, so scheidet er sich nämlich während der Destillation in festem Zustande aus und veranlafst meist das Springen der Kolben.

---

[1] *Ann.* 52. 283. — [2] *Ann.* 161. 15.
[3] *Ann.* 254. 164.

Anschütz und Pictet[1] machen darauf aufmerksam, daſs manche Ester beim Eingieſsen in Wasser bereits partiell verseift werden, so Weinsäureester und Traubensäureester, wodurch es unmöglich ist, sie auf diese Art säurefrei und neutral zu gewinnen. Man kommt aber zu denselben (abgesehen von anderen Arten der Darstellung, wie mit Hülfe der Silbersalze, siehe weiterhin) durch fraktionierte Destillation der mit Salzsäure gesättigten Lösungen, welche, wenn nötig, im luftverdünnten Raum ausgeführt wird.

Die Bildung der Ester beruht also auf einer Wasserentziehung durch das salzsaure Gas. Die durch die Reaktion selbst sich bildende Menge an diesem, welche im Gemisch gelöst bleibt, muſs daher auf deren Verlauf störend wirken, und es entspricht ganz dieser Anschauung, daſs wenn man sie so weit wie möglich entfernt, die Ausbeute an Ester sich wirklich beträchtlich steigern läſst, wie ebenfalls Anschütz und Pictet[2] gezeigt haben.

Sie übergossen gepulverte Weinsäure mit dem gleichen Gewicht Alkohol (Methyl-Äthyl-Propylalkohol), leiteten bis zur völligen Sättigung unter Kühlung Salzsäure ein, lieſsen mindestens 24 Stunden stehen, saugten durch die von etwas ungelöster Säure abgegossene Flüssigkeit einen trockenen Luftstrom und befreiten alsdann das Reaktionsprodukt durch Erhitzen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter stark vermindertem Druck völlig von Alkohol und wässeriger Salzsäure. Von der erwähnten Voraussetzung ausgehend, setzten sie abermals das gleiche Quantum Alkohol zu und leiteten nochmals Salzsäure ein, worauf sie schlieſslich den Ester durch fraktionierte Destillation im stark luftverdünnten Raum reinigten. Die Ausbeute betrug bis 70% der theoretisch sich berechnenden Menge.

Entgegen der Behauptung, daſs nach dieser als ganz allgemein verwendbar zu bezeichnenden Methode der Ester der Oxyglutarsäure[3] nicht zu erhalten sei, zeigten sie, daſs er auf dieser Art sehr wohl gewinnbar ist und eine

[1] *B.* 13. 1175. — [2] *B.* 13. 1176. — [3] *B.* 24. 3250.

zersetzt unter etwa 11 mm Druck bei 150° siedende üssigkeit[1] darstellt.

Manche Säuren, z. B. die Terephtalsäure,[2] esterificieren ѕh allerdings wegen ihrer Schwerlöslichkeit im Alkohol ır schwierig nach diesem Verfahren. In solchen Fällen ѕht man besser vom betreffenden Säurechlorid aus. (Siehe eiterhin.)

Kocht man ein **Säureanhydrid** mit einem Alkohol,) erhält man ebenfalls Ester z. B. aus Essigsäure-nhydrid und Methylalkohol den Essigsäuremethylester

$$\begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}{>}O + CH_3OH = \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3 \end{matrix}{>}O + CH_3.COOH.$$

Manche Ester, wie der $\triangle^{1,5}$ Dihydroterephtalsäure-imethylester,[3] verharzen in kürzester Zeit bei Luftzutritt.

Eine ebenfalls sehr häufig gebrauchte Darstellungs-nethode der Ester ist die Destillation einer Mischung ler Salze einer organischen Säure und des betreffenden Alkohols mit **Schwefelsäure**; seltener werden freie ırganische Säuren verwendet, obgleich MARKOWNIKOFF[4] ıachgewiesen hat, daſs, ähnlich wie bei der seiner Zeit Epoche machenden Darstellung des gewöhnlichen Äthers ıach der bis heute üblichen Methode von BOULLAY, ver-ıältnismäſsig kleine Quantitäten Schwefelsäure im stande ind, beträchtliche Mengen einer Mischung von Alkohol ınd einer organischen Säure in Ester zu verwandeln. — Er verfuhr folgender Art: Schwefelsäure wurde in eine Retorte gebracht, diese im Bade auf 130° erhitzt und sehr langsam ein molekulares Gemisch aus Alkohol (93%) und Essigsäure zuflieſsen gelassen. Bei An-wendung von 10 g Schwefelsäure, 50 g Essigsäure (spez. Gew. 1,065) und 38 g Alkohol dauerte die Reaktion 4 Stunden, und wurden 70 g Essigester erhalten. Die Schwefelsäure wurde weiter verwandt und schlieſslich mittelst der 10 g 232 g roher Essigester gewonnen.

---

[1] B. 25. 1926. — [2] *Ann.* 245. 140. — [3] *Ann.* 258. 18.
[4] B. 6. 1177.

Die Methode kann auch zur Darstellung zweibasisch
Ester dienen; eine ununterbrochene Darstellung derselbe
ist aber wegen deren Schwerflüchtigkeit ausgeschlosse
Sie giebt jedoch auch so sehr gute Ausbeuten, denn 20
Bernsteinsäure, 8 g Alkohol und 1 g Schwefelsäure gabe
nach zweistündigem Kochen am Rückflufskühler 25
rohen Bernsteinsäureester, während die Theorie 28 g e
fordert. Seine Abscheidung erfolgte wie beim Salzsäur
verfahren durch Eingiefsen in Wasser.

BÖTTINGER[1] vermied die ungünstige Einwirkung de
selben so: Nachdem er ein Gemisch gleicher Raumteil
von Brenztraubensäure und Alkohol vorsichtig mit de
halben Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzt un
das völlige Erkalten der Lösung abgewartet hatte, go
er das Reaktionsgemisch in Äther, der auf Wasser schwamm
Dieser hinterliefs dann nach dem Verdunsten den Bren
traubensäureäthylester, der so unbeständig ist, dafs e
mit Wasser in Berührung, in kurzer Zeit in seine Komp
nenten zerfällt.

Als er[2] α-Oxyuvitinsäure in Methylalkohol löste un
konzentrierte Schwefelsäure zutröpfelte, welche die Säu
teilweise abschied, wurde das Gemisch beim Erwärme
auf 50° wieder völlig flüssig, und die Esterbildung vollzo
sich in gewünschter Weise. HOUGOUNENG[3] giebt i
Gegensatz zu MARKOWNIKOFF an, dafs derartige Ester
ficierungen sich in ganz kurzer Zeit zu vollziehen ve
mögen. Er erhielt, als er gleiche Molküle Monochloressi
säure und Amylalkohol unter Zusatz von sehr weni
Schwefelsäure einige Minuten zum Sieden erhitzte, durc
Eingiefsen in Wasser sofort den gewünschten Ester.

Trotz dieser günstigen Erfahrungen werden ab
Umsetzungen zwischen **Salzen,** Alkohol und Schwefe
säure häufiger angewendet; selbstverständlich wird ma
sie immer ausführen, wenn das Salz bequemer als di
freie Säure zugänglich ist.

---

[1] *B.* 14. 317. — [2] *B.* 13. 2345.
[3] *B. Par.* 45. 328.

Man erhält nach dem Verfahren vorzügliche Aus-
uten.

Pierre und Puchot[1] versetzten eine Mischung von
78 g trockenem buttersauren Kalium in kleinen Stücken
nd 180 g Propylalkohol nach und nach unter Umrühren
it 295 g Schwefelsäure. Nachdem etwas mehr als 3/4
er Schwefelsäure zugesetzt war, trat freiwilliges Sieden
in, worauf die Flüssigkeit sich in zwei Schichten, eine
bere ätherische und eine untere Salzmasse, trennte.
Nach Zusatz des Restes der Schwefelsäure wurde er-
kalten gelassen und hierauf die Flüssigkeit und der
Rückstand mit Wasser behandelt. So wurden 382 g,
nahezu 98% der theoretischen Menge, an Ester erhalten.

Tritt freiwilliges Sieden nicht ein, wie bei der Dar-
stellung des valeriansauren Butyls[2] (Ausbeute 97%), so
erhitzt man schliefslich während 40—45 Minuten auf
eine dem Siedepunkte naheliegende Temperatur.

Zur Darstellung des Malonsäureäthylesters ging Conrad
vom rohen Calciumsalz der Säure aus. Er kochte mono-
chloressigsaures Natrium mit Cyankalium. Nach Zugabe
der nötigen Quantität Natronlauge kam er durch weiteres
Kochen zu einer Lösung von malonsaurem Natrium.
Aus der mit Salzsäure neutralisierten Lösung fällte er
die Säure als Kalksalz. Das Calciumsalz trocknete er bei
150°, setzte die vierfache zur Esterbildung notwendige
Menge an absolutem Alkohol und die auf das Calcium
berechnete Menge konzentrierter Schwefelsäure zu und
erhitzte die Mischung auf dem Wasserbade 24 Stunden.
Nachdem vom Calciumsulfat abfiltriert war, wurde durch
Destillation aus dem Wasserbade der gröfste Teil des
Alkohols wiedergewonnen und durch Wasserzusatz der
Ester abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 40—50% der
theoretischen.

Claisen und Crismer[3] haben aber jetzt gezeigt, dafs,
wenn man so verfährt, dafs man aus chloressigsaurem
Kalium und Cyankalium erhaltenes cyanessigsaures Kalium
mit Alkohol übergiefst und nun Salzsäure einleitet, also

---

[1] *Ann.* 163. 272. — [2] *Ann.* 163. 285. — [3] *Ann.* 218. 131.

die Verseifung der Cyangruppe mit der gleichzeitig Esterificierung verbindet, — eine Methode, die v BACKUNTS und OTTO[1] zuerst empfohlen wurde —, m den Malonsäureester bequemer und in reicherer Ausbe erhält.

Befindet man sich in der Lage, den Ester ein Säure darstellen zu wollen, welche ihrerseits in ein konzentrierten Lösung von Schwefelsäure gewonnen wi so kann man diese Lösung direkt in den Alkohol gießse Zur Darstellung des Acetondikarbonsäureesters[2] verfäh man folgendermaßen:

Ein Teil 12 Stunden bei 150° getrockneter Citrone säure wird auf dem Wasserbade mit 2 Teilen konze trierter Schwefelsäure so lange erhitzt, als Kohlenox entweicht,

$$\begin{array}{l} CH_2 - COOH \\ | \\ COH - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{array} = H_2O + CO + \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2COOH \end{array},$$

wobei die Acetondikarbonsäure entsteht. Diese Absp tung von Kohlenoxyd durch Schwefelsäure ist ja eine l vielen α-Oxysäuren[3] eintretende Reaktion. Die Reaktio masse von Citronensäure und konzentrierter Schwef säure gießt man alsdann unter guter Kühlung in a soluten Alkohol. Nach zwölfstündigem Stehen wird n mit Kochsalz versetztem Wasser verdünnt und der g bildete Äthylester durch zehnmaliges Ausschütteln n Äther extrahiert.

Die Einwirkung von Säure auf eine Mischung d betreffenden Salzes mit dem Alkohol kann auch z Gewinnung von Estern mit einer anorganischen Säu dienen. So ist nach WITT[4] der einfachste Weg für d Darstellung von Äthyl-Isobutyl- und Amylnitrit folgende Man mischt eine verdünnte wässerige Lösung von Natriu nitrit mit etwas mehr als der theoretischen Menge d

[1] *B.* 9. 1590. — [2] *D. R.-P.* 32 245. — [3] *Ann.* 264. 262.
[4] *B.* 19. 915.

ikohols und läſst in der Kälte verdünnte Salzsäure fließen. Äthylnitrit entweicht bei der Reaktion als as, welches gewaschen, getrocknet und durch Kälte ɪrdichtet wird. Die höheren Homologen scheiden sich s ölige Schichten ab, welche, abgehoben und rektificiert, ɪs betreffende Nitrit sofort rein in fast quantitativer .usbeute liefern.

Für gewisse Zwecke wird die Schwefelsäure passend urch ihre sauren Salze ersetzt. So erhält man,[1] wenn ɪan 9 Tle. Phenol, 3 Tle. Methylalkohol, 14 Tle. **Kalium-isulfat** einige Stunden im Einschluſsrohr auf 150—160° rhitzt, aus dem Phenol Anisol (Phenolmethylester), und as Kaliumpyrosulfat, dessen richtige Beschaffenheit not-'endige Bedingung ist, dient zur Gewinnung der Äther-:hwefelsäuren der Phenole.

Nach BAUMANN[2] verfährt man zu deren Gewinnung ɔlgendermaſsen:

100 Tle. Phenol werden mit 60 Tln. Kaliumhydroxyd .nd 80—90 Tln. Wasser in einem geräumigen Kolben usammengebracht. Sobald die Mischung auf 60—70° ɪrkaltet ist, werden 125 Tle. feingepulvertes **Kaliumpyro-ulfat** allmählich in dieselbe eingetragen. Nachdem die Masse unter häufigem Schütteln 8—10 Stunden bei 60—70°, über welche Temperatur man nicht hinausgehen larf, erhalten ist, ist die Reaktion im wesentlichen vollendet. Der Inhalt des Kolbens wird mit siedendem Alkohol von 95% extrahiert und heiſs filtriert. Das Filtrat erstarrt zu einem Brei von phenolschwefelsaurem Kalium. Die Ausbeute beträgt 25—30% von der Menge des angewandten Phenols an diesem leicht zersetzlichen Salze,

$$K_2S_2O_7 + C_6H_5OK = K_2SO_4 + C_6H_5OSO_2OK.$$

Auf dieselbe Art kommt man zu den Ätherschwefelsäuren der Oxysäuren. Man löst z. B. 10 Tle. Salicylsäure mit 8 Tln. Ätzkali in ca. 25 Tln. Wasser und setzt unter schwachem Erwärmen und beständigem Schütteln 17 Tle. gepulvertes pyroschwefelsaures Kalium

[1] *D. R.-P.* 23 775. — [2] *B.* 11. 1907. u. *Z.* 2. 337.

allmählich zu. Nach einigen Stunden wird die M
mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90% h
extrahiert, und das Filtrat giebt nach dem Versetzen
dem gleichen Volumen Äther eine dicke Flüssigkeit, die
gesuchte Salz enthält. Sie wird in wenig Wasser gel
mit Essigsäure neutralisiert und mit absolutem Alko
bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach einiger Z
krystallisiert dann das salicylsäure-ätherschwefelsa
Kalium aus.

Von NENCKI[1] rührt die wichtige Beobachtung h
dafs die wasserentziehende Kraft des **Phosphoro
chlorids** besonders zur Gewinnung von Phenolest
geeignet ist. Man erhält nach SEIFERT[2] nahezu qua
tative Ausbeuten und sehr reine Produkte, wenn n
mit einem nicht zu starken Überschufs der theoreti
nötigen Menge Phosphoroxychlorid arbeitet und
Reaktion bei möglichst gemäfsigter Temperatur s
langsam ausführt. Ein Gemisch gleicher Teile Ameis
säure und Phenol wurde auf 80° erwärmt und allmähl
mit 1/3 Mol. (aber wohl besser 1/2 Mol. Der Verfas
Phosphoroxychlorid behandelt, das flüssige Produkt n
Beendigung der Salzsäureentwickelung in kalte verdün
Sodalösung gegossen und das ausgeschiedene Öl
Vakuum rektificiert.

Die Darstellung des Phenylsalicylats (Salols)[3] n
der Gleichung

$$2\left(C_6H_4<^{OH}_{COOH}\right) + 2(C_6H_5OH) + POCl_3 =$$
$$2\left(C_6H_4<^{OH}_{COOC_2H_5}\right) + HPO_3 + 3HCl,$$

wobei die Ausbeute nach SEIFERTS Art zu arbeit
92,5% beträgt, kann in ihrer Ausbeute noch beträchtl
gesteigert werden, wenn die nach der Gleichung a
tretende Metaphosphorsäure, welche Veranlassung
Entstehung von Phosphorsäurephenylestern giebt,
Metall gebunden wird. Man erreicht dieses dadu
dass man statt freier Salicylsäure und Phenol de
Natriumverbindungen oder andere Metallsalze anwen

[1] *J. pr. Ch.* 133. 282. — [2] *J. pr. Ch.* 139. 467. — [3] *D.-R. P.* 38

$$2\left(C_6H_4<^{OH}_{COONa}\right)+2(C_6H_5ONa)+POCl_3=$$
$$2\left(C_6H_4<^{OH}_{COOC_6H_5}\right)+NaPO_3+3\,NaCl.$$

Die Ausführung des Verfahrens ist die, daſs man die Natriumverbindungen der Salicylsäure und Phenole oder Naphtole mit Phosphoroxychlorid (an dessen Stelle auch Phosphorpentachlorid treten kann) zusammenschmilzt. Die Temperatur ist im Original nicht angegeben. SEIFERT erhitzte bei seiner Saloldarstellung auf 135°.

Auſser nach diesen Verfahren werden Ester auch sehr häufig durch doppelte Umsetzung von Salzen mit Alkylhalogenüren, durch Destillation mit äthylschwefelsauren Salzen, oder durch Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole erhalten.

Man übergieſst im allgemeinen die Salze mit Äther, Alkohol etc. und giebt die zweckmäſsig meist mit Äther verdünnten Alkylhalogenüre zu; Bromüre sollen dabei manchmal bessere Resultate geben als Jodüre.

Äthylschwefelsaure Salze löst man in Wasser (Alkohol) und giebt diese Lösung zu der Lösung des organischen Salzes, worauf, wenn nötig, in Autoklaven erhitzt und schlieſslich destilliert oder mit Äther extrahiert wird. (Siehe S. 269).

Für Umsetzungen mit **Alkylhalogenüren** sind Silbersalze am beliebtesten, obgleich sie nicht jedesmal die geeignetsten sind. Man erhitzt das Gemisch am Rückfluſskühler, oder, wenn nötig, im Einschluſsrohr.

So erhielt STRECKER[1] durch Erhitzen von Xantinsilber mit Jodmethyl ein Methylxanthin, welches mit dem Theobromin nicht identisch war. FISCHER[2] kam dagegen zu diesem, als er an Stelle des amorphen Silbersalzes das krystallinische Bleisalz anwandte. Das bei 130° getrocknete Salz wurde mit der 1¼fachen Gewichtsmenge Jodmethyl im Einschluſsrohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Es findet vollständige Umsetzung statt, und der Röhreninhalt ist in eine fast trockene, durch

[1] *Ann.* 118. 172. — [2] *B.* 15. 454.

Jodblei stark gelb gefärbte Masse verwandelt. Er wurde mit Wasser ausgekocht, und das Filtrat, nachdem durch Schwefelwasserstoff ein wenig Blei ausgefällt war, nach dem Übersättigen mit Ammoniak eingedampft, worauf sich Theobromin ausschied.

SEIDEL[1] teilt mit, daſs, wenn man das Silbersalz der Fulminursäure mit Jodäthyl am Rückfluſskühler kocht, eine Veränderung kaum wahrzunehmen ist, daſs man dagegen den Ester $C_3H_2N_3O_2(OC_2H_5)$ quantitativ erhält, wenn man das Salz mit Jodäthyl im Einschluſsrohr nur wenige Minuten auf 80—90° erwärmt.

Auch Kaliumsalze werden viel für derartige Umsetzungen verwendet. Man stellt sie nicht erst als solche dar, sondern neutralisiert die betreffende Säure mit der nötigen Menge Kaliumoxydhydrat oder -karbonat, giebt Jodmethyl etc. hinzu und erhitzt, wenn nötig, ebenfalls im Einschluſsrohr.

Nach vielen vergeblichen Versuchen konnte LADENBURG[2] nur in folgender Art zum Ester der Nipecotinsäure kommen: Genau abgewogene Mengen des Chlorhydrats der Säure und Natriumcarbonat — 1 Mol. auf 1 Mol. — wurden in wässriger Lösung eingedampft, bei 130° getrocknet, die braune äuſserst hygroscopische Masse im heiſsen Mörser gepulvert und mit 1 Mol. Jodmethyl im Einschluſsrohr 5—6 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, nach Wasserzusatz der Alkohol verdampft und mit überschüssigem frisch gefüllten Chlorsilber geschüttelt. Das Filtrat wird durch Sublimatlösung in ein schwerlösliches Quecksilberdoppelsalz verwandelt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach erneutem Filtrieren und Eindampfen krystallisiert ein Chlorhydrat, welches die Zusammensetzung des Nipecotinsäuremethylesterchlorhydrats $C_5H_9O_2CH_3NH.HCl$ besitzt.

Ein Verlauf derartiger Umsetzungen in etwas anderem Sinne ist auſserordentlich selten beobachtet. In der Beziehung teilt HJELT[3] mit, daſs, wenn das Kaliumsalz

---

[1] *B.* 25. 431. — [2] *B.* 25. 2771. — [3] *B.* 25. 525.

er Benzylalkohol-*o*-karbonsäure in alkoholischer Lösung it Äthyljodid am Rückflufskühler erwärmt wird, infolge er Unbeständigkeit des Esters der Säure Phtalid entsteht,

$$C_6H_4<^{CH_2.OH}_{COOK} + JC_2H_5 = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>O + KJ + C_2H_5OH.$$

Natriumsalze sind ebenfalls verwendbar und werden n der Technik der Billigkeit halber vorgezogen. So rhält man den Äthylester einer Rosanilinsulfosäure,[1] indem nan 10 kg Natronsalz dieser Säure, 50 l Wasser, 50 l Alkohol (spez. Gew. 0,830) und 750 g Natronlauge von 1,38 spez. Gew. unter Zusatz von 1,3 kg Jodäthyl am Rückflufskühler erhitzt, bis die zuvor gelbbraune Flüssigkeit eine violettrote Färbung angenommen hat. Hierauf werden wiederum 750 g Natronlauge von demselben spezifischen Gewicht und 1,3 kg Jodäthyl zugegeben und dieser Zusatz nach jedesmaligem Eintreten der violetten Färbung so oft wiederholt, bis im ganzen 4,5 kg Natronlauge und 7,8 kg Jodäthyl verbraucht sind. Es sei hier zugleich die Methode angegeben, wie zufolge dieses Patentes das Jod wiedergewonnen wird, eine Aufgabe, welche ja auch in Laboratorien oft zu erfüllen ist.

Nach beendeter Reaktion wird das Produkt mit Salzsäure neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und zu dem erkalteten Destillationsrückstand eine wässerige Lösung von schwefliger Säure bis zum Vorwalten dieser gegeben. Nach 12 Stunden ist die Flüssigkeit nahezu entfärbt, und läfst sich das Jod als unlösliches Kupferjodür ausfällen.

Wie durch Einwirkung der Alkylhalogenüre auf Alkalisalze sich Ester bilden, so kann man umgekehrt durch Einwirkung von Säurechloriden auf Kalium- und Natriumalkoholat zu Estern gelangen. Man giefst dazu das Chlorid zu dem mit Alkohol verdünnten Alkoholat. Selten wird man von dieser einfachen Methode abweichen, wie es Emery[2] gethan, der Bernsteinsäuredimethylester

---

[1] *D. R.-P.* 2086.
[2] *B.* 22. 3185.

durch Einwirkung von Succinylchlorid auf trocker
Natriummethylat in ätherischer Lösung gewann.

Die große Reaktionsfähigkeit der **Säurechlori**
liefert aber auch Ester, wenn man sie direkt in d
betreffenden Alkohol einfließen läßt, indem salzsau
Gas entweicht, und es mag weit öfter, als es zur Z
geschieht, angebracht sein, sich des Umwegs über d
Chlorid zu bedienen, um den Ester der betreffend
Säure zu erhalten. Von der Terephtalsäure wurde berei
erwähnt, daß sie sich für die Veresterung mittelst Sal
säure wenig eignet. Dagegen erhielt BAEYER[1] ihr
Methylester in guter Ausbeute, als die fein gepulver
Säure mit der berechneten Menge Phosphorpentachlor
auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung erwärm
und die so erhaltene Flüssigkeit in überschüssigen Meth
alkohol eingetragen wurde. Aus dem Holzgeist scheid
sich der Ester sehr bald in Folge seiner Schwerlöslichk
fast vollständig ab. Auf dieselbe Weise gewann RUP
den Methylester der Dichlormukonsäure; auch dieser f
großentheils direkt aus dem Holzgeist aus; der R
wurde auf Wasserzusatz erhalten.

Ganz besonders zur Esterbildung geneigt ist d
Benzoylchlorid. SCHOTTEN[3] stellte z. B. Benzoylpiperid
so dar, daß er Piperidin und Benzoylchlorid in Geg
wart der der entstehenden Salzsäure äquivalenten Men
Natronlauge zusammengab. BAUM[4] zeigte dann
allgemeine Verwendbarkeit des Verfahrens. Selbst
wässeriger Lösung von Alkoholen aller Art, die schwa
alkalisch sein müssen, bildet es sofort die in Wass
meist ganz unlöslichen Benzoesäureester. (Siehe au
Seite 79.) Ebenso liefert es Benzoesäureester der Ami
säuren und der Kohlenhydrate aus wässeriger Lösu

BAUMANN[5] löste z. B. 5 g Traubenzucker in 15
Wasser, vermischte mit 210 ccm Natronlauge von 10
und gab 30 ccm Benzoylchlorid zu. Nachdem bis z
Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid geschüt

---

[1] *Ann.* 245. 140. — [2] *Ann.* 256. 7. — [3] *B.* 17. 2545.
[4] *Z.* 9. 465. — [5] *B.* 19. 3219.

ar, hatten sich 13 g Ester (hauptsächlich Tetrabenzoyl-aubenzucker) gebildet.

In gleicher Weise wie die eigentlichen Säurechloride, ur schwächer, reagiren die Sulfochloride, und nach SCHIAPARELLI[1] thut man gut ihre Einwirkung auf Phenole durch Zugabe von Zinkstaub oder Chlorzink zu unterstützen.

In manchen Verbindungen, die nicht Säurechloride sind, wird ebenfalls das Chloratom durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge gegen die entsprechenden Alkoholreste ausgetauscht. Ausführlich untersucht hat in der Beziehung WILLGERODT[2] die Einwirkung alkoholischer Kaliumhydroxydlösungen auf α-Dinitrochlorbenzol, gelöst in derselben Alkoholart, und so α-Dinitrophenyläthylester, -allylester, -phenylester etc. dargestellt.

Er löste z. B. α-Dinitrochlorbenzol in Holzgeist und goſs langsam unter Umschütteln methylalkoholische Kalilauge zu. Die Umsetzung zum Ester (α-Dinitroanisol) vollzieht sich sofort. Nach dem Abdestillieren des Holzgeistes und Umkrystallysieren aus Alkohol ist er rein; in derselben Art kam er zu den anderen Estern. So löste er das Chlorid in kochendem Glycerin; — es ist darin sehr schwer löslich, — und gab die berechnete Menge kalischer Glycerinlösung zu, worauf sich der Mono-α-Dinitrophenylglycerinäthylester bildete

$$C_6H_3(NO_2)_2O\,.\,C_3H_5(OH)_2\,.$$

Überschuſs an Alkali ist zu vermeiden, weil er sofort wieder verseifend wirkt.

Die Esterbildung beim Erhitzen der Salze organischer Säuren mit **ätherschwefelsauren Salzen** vollzieht sich nach der Gleichung

$$C_2H_5KSO_4 + CH_3CO_2K = CH_3.CO_2C_2H_5 + K_2SO_4.$$

Äthylschwefelsaures Kalium + essigsaures Kalium = Essigsäureäthylester + Kaliumsulfat.

Auch die Salze von Phenolen reagieren in derselben Weise; so stellten WESELSKY und BENEDICT[3] Resorcin-

[1] *J. B.* 1881. 539. — [2] *B.* 12. 762. — [3] *M. Ch.* 1. 91.

ester dar, indem sie 200 g Resorcin, 400 g Ätzkali und 800 g äthylschwefelsaures Kalium nebst so viel Alkohol, dafs die Mischung eine dünnbreiige Beschaffenheit annahm, einige Tage am Rückflufskühler kochten.

Hlasiwetz und Habermann[1] erhielten den Monomethylester des Hydrochinons $C_6H_4<^{OCH_3}_{OH}$ so, dafs sie 10 g Hydrochinon, 15 g methylschwefelsaures Kalium und 6 g Ätzkali nach einiger Mischung im Rohr durch 6 Stunden auf 170° erhitzten. Als Habermann[2] aber nach derselben Methode unter Abänderung der molekularen Gewichtsverhältnisse den Diäthylalizarinester darstellen wollte, war die Ausbeute sehr schlecht.

Auch hier sind Silbersalze wohl meist den Kaliumsalzen vorzuziehen. So berichten Brasch und Freyss[3], dafs das Silbersalz des Nitrokresols sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl vollkommen umsetzt, während das Kaliumsalz selbst am Rückflufskühler nicht reagiert. Allerdings liefs sich auch mit diesem im Einschlufsrohr durch vierstündiges Erhitzen auf 100° eine Umsetzung erzwingen.

Brühl[4] erhielt den Menthyläthylester $C_{10}H_{19}O . C_2H_5$, als er 50 g Menthol $C_{10}H_{19}OH$ in 30 g trockenem Toluol löste, 8 g Natrium zugab und unter Rückflufs im Ölbad zum Sieden erhitzte. Nach 15 Stunden wurde das unangegriffen gebliebene Natrium entfernt, die Mentholatlösung mit überschüssigem Jodäthyl versetzt und im Ölbad bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht. Nach Entfernung des entstandenen Jodnatriums mit Wasser wurde die wieder getrocknete Lösung nach dem Übertreiben des Toluols und Jodäthyls schliefslich in der Luftleere fraktioniert.

Sehr merkwürdig ist, dafs Salicylsäure,[5] wenn sie für sich allein auf 160—240° erhitzt wird, und während des Erhitzens das Wasser entfernt und der Luftzutritt

---

[1] *Ann* 177. 340. — [2] *M. Ch.* 5. 228. — [3] *B.* 24. 1961. — [4] *B.* 24. 3376. — [5] *D. R.-P.* 62276.

ɔglichst verhindert wird, in Salol (Salicylsäurephenyl-ter) überzugehen vermag, wobei die Ausbeute eine ıantitative ist. Das Verhalten von Oxysäuren, deren onstitution entsprechende Esterbildungen ermöglicht, heint bisher nicht untersucht zu sein.

Kaliumhydroxyd-(Natriumhydroxyd-) Schmelzen.

Das Verschmelzen mit Alkali ist eine öfters mit rganischen Substanzen (Sulfosäuren, Harzen u. s. w.) vorgenommene Operation, die aus ihnen bestimmte wohlharakterisierte Spaltungsprodukte zu gewinnen gestattet. Z. B. erhielten Hlasiwetz und Habermann [1] aus dem Gentisin Gentisinsäure etc. nach der Gleichung

$$\underset{\text{Gentisin}}{2C_{14}H_{10}H_5} + O_2 + 4H_2O = \underset{\text{Gentisinsäure}}{2C_6H_6O_3} + \underset{\text{Phloroglucin}}{2C_7H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}.$$

Kalischmelzen erfordern weniger hohe Temperatur als Natronschmelzen, aber nicht immer wirkt Ätzkali wie Ätznatron, und auch die angewandte Temperatur macht ihren Einfluſs geltend. Bisher wurden sie fast nur in Silbertiegeln über freier Flamme ausgeführt. Weit besser arbeitet man aber nach Liebermann [2] folgender Art:

Für die Kalischmelze sind, wie er gefunden, Schalen aus Nickel ganz vorzüglich geeignet. Behufs Erhitzung sind sie federnd in den aufgebogenen Ring eines kupfernen Bades eingesetzt, welches dem konstanten Trockenapparat von Victor Meyer nachgebildet ist. Ein Rohrstutzen im Deckel dient zum Einsetzen eines Kühlrohrs. Das Bad kann mit hochsiedenden Substanzen, wie Naphtalin, Anthracen, Anthrachinon und anderen beschickt und die Schmelze hierdurch bei der Siedetemperatur dieser Verbindungen ausgeführt und, fast ohne zu rühren, sich selbst

[1] *J. B.* 1874. 901. — [2] *B.* 21. 2528.

überlassen werden. Anthrachinonsulfosäure versch
sich mit Kali leicht bei der Temperatur des sied
Naphtalins. Anthracensulfosäure verschmolz nich
Dampfe dieses Kohlenwassers
wohl aber sehr gut im Anth
dampfe. Siedendes Anthrac
wird man nur in extremen F
als Wärmequelle zu benutze
nötigt sein.

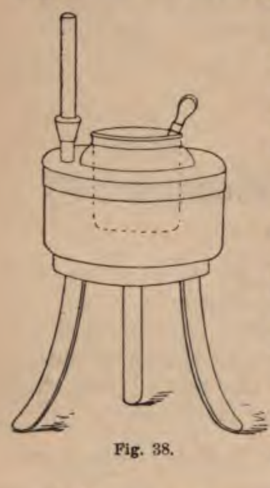


Fig. 38.

Sind die zu verschmelz
Körper wasserlöslich, so löst
sie in möglichst wenig davon,
das Kali zu und eventuell
etwas Wasser, so dafs sich
Ganze ordentlich vermischen
Man verwendet bis zum 15 f
des Gewichtes der Substanz an A

Verfasser[1] bedient sich fü
wöhnlich des folgenden bequ
Apparates:

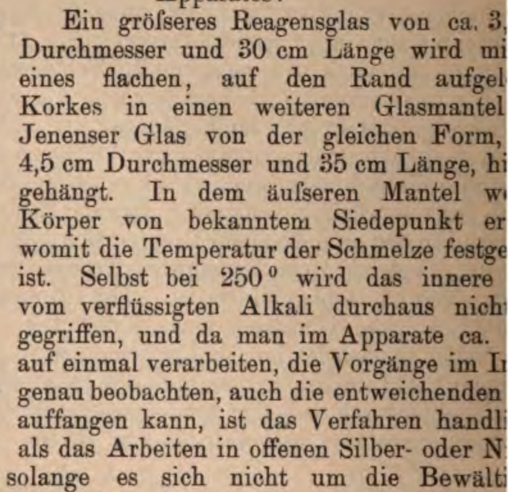


Fig. 39. Gläserner Apparat für Kaliumhydroxydschmelzen.

Ein gröfseres Reagensglas von ca. 3,
Durchmesser und 30 cm Länge wird mi
eines flachen, auf den Rand aufgel
Korkes in einen weiteren Glasmantel
Jenenser Glas von der gleichen Form,
4,5 cm Durchmesser und 35 cm Länge, hi
gehängt. In dem äufseren Mantel w
Körper von bekanntem Siedepunkt er
womit die Temperatur der Schmelze festge
ist. Selbst bei 250° wird das innere
vom verflüssigten Alkali durchaus nich
gegriffen, und da man im Apparate ca.
auf einmal verarbeiten, die Vorgänge im I
genau beobachten, auch die entweichenden
auffangen kann, ist das Verfahren handl
als das Arbeiten in offenen Silber- oder N
gefäfsen, solange es sich nicht um die Bewälti
noch gröfserer Substanzmengen in einer Charge ha

HEUMANN[1] führte seine Schmelze zur synthetischen Gewinnung des Indigo folgender Art aus: Ein Teil Phenylamidoessigsäure wird mit 3 Teilen Ätzkali und 1 Teil Wasser unter Umrühren geschmolzen. Nachdem bei 180—200° die Masse sich gelb, dann feurig gelbrot zu färben begonnen hat, erhitzt man weiter, bis die Tiefe der Farbe nicht mehr zunimmt. Hernach trägt man die erkaltete Schmelze in etwa 200 Teile Wasser ein und leitet in die Lösung einen Luftstrom, bis durch diese Oxydation eine Vermehrung an Indigo, der sich hierbei aus seiner im Schmelzprozefs entstandenen farblosen Vorstufe (seinem Reduktionsprodukt) bildet, nicht mehr wahrnehmbar ist.

In der Alkalischmelze läuft neben den anderen Vorgängen stets eine Oxydation unter gleichzeitiger Wasserstoffentwickelung her, wenn die Temperatur genügend hoch wird. Schon VARRENTRAPP[2] fand, dafs Ölsäure nach folgender Gleichung in der Kalischmelze Palmitinsäure und Essigsäure liefert.

$$C_{17}H_{33}COOH + 2KOH = C_{15}H_{31}.COOK + CH_3.COOK + H_2.$$

Schmilzt man nach BARTH und SCHREDER[3] Phenol mit der sechsfachen Menge Natriumhydroxyds, so bemerkt man, dafs das gebildete Phenolnatrium lange Zeit auch bei ziemlich hoher Temperatur als ölige Schicht auf dem geschmolzenen Alkali schwimmt. Nach und nach beginnt ein leichtes Schäumen von sich entwickelndem Wasserstoffgas, welches bald stärker wird und unter Braunfärbung die Schmelze in eine feinblasige homogene Masse verwandelt. Nachdem dies Stadium einige Zeit gedauert hat, und der Schaum einzusinken beginnt, entfernt man das Feuer. Die erkaltete Schmelze trägt man in verdünnte Schwefelsäure ein und trennt die sich ausscheidenden Massen durch Filtration. Das Filtrat wird mit Äther ausgeschüttelt und aus diesem etwa 20% des angewendeten Phenols an Trioxybenzol (der Hauptsache nach Phloroglucin) erhalten. Der Erfolg der Schmelze ist also eine

---

[1] *B* 23. 3434. — [2] *Ann.* 35. 196.
[3] *B.* 12. 418.

Oxydationswirkung. Die Verarbeitung derselben findet fast stets in einer der angegebenen Arten statt.

Das sich entwickelnde Wasserstoffgas ist natürlich für die Oxydationswirkungen höchst ungünstig. So verläuft das Verschmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure zu Bioxyanthrachinon mit Ätznatron nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_7O_2SO_3H + 2NaOH = C_{14}H_6O_2(OH)_2 + Na_2SO_3 + H_2.$$

Der in statu nascendi vorhandene Wasserstoff wirkt stark reduzierend und führt einen Teil der entstandenen Oxyanthrachinone in Hydroderivate oder wieder in Antrachinon über.

Es war daher von einschneidender Bedeutung, als Koch in einer rheinischen Farbenfabrik fand, daſs der Zusatz oxydierender Agentien zur Schmelze diesen Übelstand beseitigt. Das beste derartige Mittel ist das Kaliumchlorat. Die Ausbeute an Bioxyanthrachinon (Alizarin) aus der Anthrachinonmonosulfosäure steigert sich dadurch bis fast zur theoretischen

$$3C_{14}H_7O_2SO_3Na + 9NaOH + 2KClO_3 =$$
$$3C_{14}H_6O_2(ONa)_2 + 3SO_4Na_2 + 2KCl + 6H_2O.$$

Die Dauer der Schmelze beträgt in der Technik, wo sie bei 160—170° nach Zugabe von etwas Wasser unter Rühren ausgeführt wird, 2½ bis 3 Tage.

Tiemann und Reimer[1] oxydierten Aldehydosalicylsäuren durch gelindes Schmelzen mit Kalihydrat leicht und nahezu quantitativ in Phenoldikarbonsäuren. Sie verwendeten auf 1 Teil der Orthoaldehydosalicylsäure z. B. 10 bis 15 Teile Kalihydrat, denen eine kleine Menge Wasser zugefügt wurde. Das Schmelzen ward nach dem Eintragen der zu oxydierenden aldehydartigen Verbindungen höchstens 6—8 Minuten fortgesetzt. Nach dem Erkalten lösten sie die Schmelzen in Wasser, gaben Salzsäure zu, der gröſste Teil der Dikarbonsäure fiel aus, den Rest gewannen sie durch Ausschütteln mit Äther. Es zeigt sich also, daſs auch unter diesen Bedingungen wieder der einfache Benzolkern im Gegensatz zum mehrfachen für hydrierende Wirkungen sehr schwer zugänglich ist.

---

[1] *B.* 10. 1568.

Sind die in der Schmelze vorhandenen Stoffe durch Wasserstoff in statu nascendi so gut wie unangreifbar, so werden also unter passenden Bedingungen auch ohne Zusatz oxydierender Mittel vorzügliche Ausbeuten erhalten. So fand DEGENER,[1] dafs, wenn man benzolsulfosaures Kalium $C_6H_5SO_3K$ mit 6KOH eine Stunde auf 252° erhitzt, die Ausbeute an Phenol 96% der Theorie erreicht.

$$C_6H_5SO_3K + 2KOH = C_6H_5OK + K_2SO_3 + H_2O.$$

Es ist gewifs öfters möglich, wenn auch im Laboratorium viel unbequemer, die Wirkung des Schmelzverfahrens mit verdünnter Lauge im Einschlufsrohr zu erzielen. Folgende Fälle sind Beispiele dafür: 1 Teil Dimethyl-α-naphtylaminsulfosäure[2] liefert z. B. in ein schmelzendes Gemisch von 2 Teilen Ätznatron und 1 Teil Wasser eingetragen, nachdem sie ½ Stunde bei einer Temperatur von 280—290° damit verschmolzen ist, das entsprechende Dimethyl-α-amidonaphtol. Denselben Erfolg erzielt man aber, wenn man die Einwirkung einer verdünnteren Lauge auf die Säure im Druckgefäfs vor sich gehen läfst. Und ROEMER und SCHWARZER[3] stellten Isoanthraflavinsäure durch Verschmelzen von β-anthrachinonbisulfosaurem Natrium mit Kalilauge unter Druck dar, wobei, wie sie sagen, die Temperatur und die Konzentration so gehalten wurden, dafs sich möglichst wenig Isopurpurin bildete.

Die verschiedene Wirkung von Natron und Kali wird durch die KOLBEsche Salicylsäuresynthese treffend illustriert, bei welcher Phenolnatrium Salicylsäure, Phenolkalium dagegen Paraoxybenzoesäure liefert. Ebenso auch durch folgende Beobachtung:

Durch fortgesetzte Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoltrisulfosäure bei verschiedenen Temperaturen kann zuerst eine, dann auch die zweite SO_3H-Gruppe durch Hydroxyl ersetzt werden, es gelingt aber nicht für den dritten Schwefelsäurerest eine dritte OH-Gruppe einzuführen. Die Substanz wird bei diesem Versuche stets fast vollständig verbrannt. Schmelzendes

[1] *J. pr. Ch.* 128. 300. — [2] *D. R.-P.* 50142. — [3] *B.* 15. 1401.

Ätznatron verhält sich aber, wie BARTH und SCHREDE[R] gefunden haben, anders. Erhitzt man die Trisulfosäu[re] mit einem Überschuſs von ihm, so tritt starkes Schäum[en] ein, und giebt man später den erkalteten Schmelzkuch[en] in verdünnte Schwefelsäure, so erhält man 25—30 % [a]n Phloroglucin (Trioxybenzol).

Der Abbau der Naphtalintrisulfosäure[2] verläuft nac[h] GÜRKE und RUDOLPH folgender Art: Erhitzt man 1 Te[il] des Natriumsalzes der Säure mit der Hälfte seines Gewich[ts] an Ätznatron und ebensoviel Wasser im Ölbade mehrer[e] Stunden auf 170—180°, wobei es vorteilhaft ist, in ge[-] schlossenen Gefäſsen zu arbeiten, um ein Entweichen de[s] Wassers und damit ein Trockenwerden der Masse z[u] verhindern, so enthält die Schmelze nunmehr ein Gemisc[h] von Naphtoldisulfosäuren. Löst man 10 Teile naphtali[n-] tetrasulfosaures Natrium[3] in möglichst wenig Wasse[r,] fügt 6 Teile Ätznatron zu und erhitzt im geschlossene[n] Gefäſse auf 180°, so bildet sich das Natriumsalz ein[er] Naphtoltrisulfosäure. Läſst man aber die Temperat[ur] auf 250° steigen, so geht diese Säure in Dioxynaphtali[n-] disulfosäure über.

Man kann auch statt der Natrium- oder Kaliumsal[ze] Calciumsalze verschmelzen. WEBER[4] löste das Calciu[m-] salz der α-Naphtalindisulfosäure in einem ziemlich g[e-] räumigen Kolben in möglichst wenig Wasser, versetz[te] mit der $2^1/_2$ fachen Menge an Ätznatron, erhitzte im Ölba[de] und steigerte die Temperatur auf 290—300° unter hä[u-] figem Rühren. Leitete er während der Zeit Wasserstof[f-] gas durch den Kolben, so blieb die Masse ganz weiſs un[d] lieferte ohne weiteres reines Dioxynaphtalin.

Auch Bleisalze lassen sich mit Kalihydrat erfolgreic[h] verschmelzen.

Als FISCHLI[5] Bromterephtalsäure anhaltend mit N[a-] triumhydroxyd schmolz, erhielt er nach der Gleichung:

$$C_6H_3Br(COOH)_2 + 6NaOH = NaBr + 2Na_2CO_3 + C_6H_5ONa + 3H_2[O]$$

---

[1] *B.* 12. 422. — [2] *D. R.-P.* 38281. — [3] *D. R.-P.* 40893.
[4] *B.* 14. 2206. — [5] *B.* 12. 621.

Phenolnatrium; als er aber zur Mäfsigung der Wirkung in geschmolzenes Ätznatron Bromterephtalsäure eintrug und sogleich erkalten liefs, bekam er reichliche Mengen von Oxyterephtalsäure.

Weselsky und Benedikt[1] haben gefunden, dafs Mononitrophenole ganz allgemein bei der Einwirkung von schmelzendem Kali in Azophenole übergehen. Sie verfahren etwa folgendermafsen: 5 g Orthonitrophenol werden in die 4—5 fache Menge mit wenig Wasser geschmolzenen Kaliumhydroxyds eingetragen. Die durch das Nitrophenolkalium rot gefärbte Masse wird nur so weit erhitzt, bis sie sich plötzlich prachtvoll dunkelgrün metallglänzend färbt und unter Ammoniakentwickelung sehr stark zu schäumen beginnt. Die kurz darauf tiefrote Schmelze wird in wenig Wasser gelöst. Durch Schwefelsäure fällt ein Niederschlag, der, nachdem er gut ausgewaschen und getrocknet ist, mit Äther extrahiert wird, welcher nach dem Verdunsten reines Azophenol zurückläfst. (Ausbeute nicht angegeben.)

Will man die oxydierende Wirkung der Schmelze möglichst hintanhalten, so thut man gut, ihr **Eisenfeile** zuzusetzen.

Es mag hier darauf hingewiesen werden, dafs die sehr merkwürdige Oxydation in der Kalischmelze unter gleichzeitiger Wasserstoffentwickelung ihr völliges Analogon in der Zersetzung findet, welche organische Körper, auch das Eiweifs, durch Fäulnis erleiden.[2] Die Eiweifskörper z. B. liefern beim Faulen Tyrosin (Hydroparacumarsäure), welches Liebig[3] auch durch Schmelzen von Kasein mit Ätzkali erhielt.

So zerfällt bei diesem Vorgang, um ein einfaches Beispiel zu bringen, ameisensaures Calcium nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}HCOO\\HCOO\end{matrix}Ca + H_2O = CaCO_3 + CO_2 + H_4$$

---

[1] *B.* 11. 398.
[2] Nencki, *J. pr. Ch.* 125. 123, und Hoppe-Seiler, *P. Ar.* 12. 1.
[3] *Ann.* 57. 127.

in Calciumkarbonat, Kohlensäure und freien Wassers
Letzterer wirkt, wie in der Kalischmelze, wenn die M
lichkeit dazu vorhanden, hydratisierend, und so lie
essigsaures Calcium nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-COO \\ CH_3-COO \end{matrix} Ca + H_2O = CaCO_3 + CO_2 + 2CH_4$$

kohlensaures Calcium, Kohlensäure und Grubengas.

Findet die Fäulnis in Gegenwart von Luft statt,
verbindet sich der frei werdende Wasserstoff teilweise
dem einen Atom des Sauerstoffmoleküls zu Wass
während das zweite Atom O, das dann sozusagen
statu nascendi vorhanden ist, Veranlassung zu den ko
pliziertesten Oxydationen giebt.

Auch der Wasserstoff des Palladiumwasserstoffes verm
aus dem gleichen Grunde der Spaltung des Sauerst
moleküls in Gegenwart organischer Substanzen Oxydatio
wirkungen [1] zu veranlassen, ja der unter dieser Bedingu
erhaltene Sauerstoff ist die aktivste Form desselben,
wir überhaupt kennen, denn er führt bei gewöhnlic
Temperatur, wie BAUMANN [2] festgestellt hat, Kohlenox
in Kohlensäure über, was Ozon nicht vermag.

Kondensation.

Unter Kondensation soll die Bildung eines neu
Körpers durch Zusammentritt zweier anderer verstand
werden, indem aus den beiden Komponenten ein Molek
Wasser, Alkohol, Salzsäure, Ammoniak oder Halogen austr

Der Austritt kann schon durch Einwirkung zwe
Körper aufeinander ohne Mitwirkung eines die Konde
sation bewirkenden Agens stattfinden. So setzen sich
dieser Art alle Aldehyde und Ketone mit Hydroxylam
und Phenylhydrazin um.

So liefern nach SENHOFER und BRUNNER [3] die meh
wertigen Phenole beim Erhitzen mit einer wässerig
Lösung von kohlensaurem Ammon die entsprechend
Karbonsäuren.

---

[1] *Z.* 2. 22. — [2] *Z.* 5. 244. — [3] *B.* 13. 930.

$$C_6H_4(OH)_2 + CO\begin{matrix}/ONH_4 \\ \backslash OH\end{matrix} = C_6H_3(OH)_2.COONH_4 + H_2O.$$
Resorcin

Im allgemeinen wird man aber das Kondensations- treben der Körper durch passende Mittel unterstützen ssen.

Es kommen natürlich auch innere Kondensationen r, indem das Molekül eines Körpers unter dem Einfluſs n Agentien Wasser verliert und in einen neuen Körper ergeht; z. B. wird der Diacetbernsteinsäureester durch hosphorsäure[1] in Karbopyrotritarsäureester übergeführt.

Kondensieren sich Körper in sich ohne Wasseraustritt, o nennen wir das Polymerisation.

Die Kondensation ermöglicht mehr als irgend ein anderes Verfahren die Darstellung neuer Körper und Körperklassen, und mit ihrer Hülfe gelangt man leicht von Körpern mit geraden Kohlenstoffketten zu ringförmig gebundenen Atomkomplexen. Als Beispiele mögen die Hantzsche[2] Synthese pyridinartiger Verbindungen, speziell des Hydrokollidindikarbonsäureesters aus 2 Mol. Acetessigester und 1 Mol. Aldehydammoniak unter Austritt von 3 Mol. Wasser

$$\begin{matrix} & CH_3 & & \\ & | & & \\ & CO & & \\ & / & & \\ COOC_2H_5 - & CHH & + CH_2 - COOC_2H_5 & \\ & & | & = \\ CH_3 - & CHOH & CO - CH_3 & \\ & \backslash & & \\ & NH_2 & & \end{matrix}$$

Acetessigester Aldehydammoniak — Acetessigester

$$= \begin{matrix} OH_2 \\ HOH \\ H_2O \end{matrix} + \begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ & C & \\ & /\!\!\!\backslash\!\backslash & \\ COOC_2H_5 - HC & & C - COOC_2H_5 \\ \| & & | \\ CH_3 - HC & & C - CH_3 \\ & \backslash\!\!/\!\!/ & \\ & N & \end{matrix}$$

(3 Mol.) Wasser — Hydrokollidindikarbonsäureester

[1] *B.* 17. 2863. — [2] *Ann.* 215. 74.

und die BEYER- und CLAISENsche[1] des Diphenylpyrazolkarbonsäureesters aus Benzoylbrenztraubensäureester und Phenylhydrazin, dienen.

```
         CH₂ — CO.C₆H₅                   HC—C.C₆H₅
         |                               ‖   ‖
C₂H₅COO.CO + NH₂         = C₂H₅COO.C    N        + 2H₂O
              /                       \  /
           HN                           N
           |                            |
           C₆H₅                         C₆H₅
```

Die meisten Kondensationen vollziehen sich in offenen Gefäſsen, und nur selten wird die Anwendung von Einschluſsröhren nötig. So teilt BEHREND[2] mit, daſs Phenylharnstoff und Acetessigester sich beim Vermischen ihrer alkoholischen Lösungen unter Zusatz von Salzsäure nicht verbinden. Auch beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Acetessigesters erfolgt keine Vereinigung, leicht und verhältnismäſsig glatt wird aber ein Kondensationsprodukt erhalten, wenn man etwa 10 g Phenylharnstoff mit 20 g Acetessigester und 10 ccm Äther etwa sechs Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Ausbeute beträgt dann 90% der theoretischen

$$C_7H_8N_2O + C_6H_{10}O_3 = C_{13}H_{16}N_2O_3 + H_2O.$$

Kaum nötig zu bemerken ist wohl, daſs die Esterbildung (siehe deshalb auch dort) nur ein Spezialfall der Kondensation ist. Sie ist aber der Übersichtlichkeit halber in einem besonderen Abschnitt behandelt.

Für den vorliegenden Zweck verwendbare Mittel sind folgende:[3]

Aluminiumchlorid, Ameisensäureester (gechlorter), Ammoniak, Antimonchlorid.

---

[1] *B.* 20. 2186. — [2] *Ann.* 233. 2.

[3] *Anmerkung.* Die merkwürdige Einwirkung des Sonnenlichts auf mit einander zu kondensierende Körper hat KLINGER ausführlich studiert, und KLINGER und STANDKE[4] fanden, daſs durch das Sonnenlicht spielend Verbindungen erzeugt werden, die auf chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinierte Methoden darstellbar wären.

[4] *B.* 24. 1340.

Barythydrat, Benzotrichlorid, Blausäure.
Calciumchlorid, Chlorkohlenoxyd.
Eisessig, Essigsäureanhydrid.
Fluorbor.
Kaliumbisulfat, Kaliumcyanid, Kaliumhydroxyd, Kalkmilch, Kieselsäureester, Kupfer.
Magnesiumchlorid.
Natrium, **Natriumacetat**, **Natriumäthylat**, **Natriumhydroxyd.**
Oxalsäure.
Phosphoroxychlorid, Phosphorsäureanhydrid, Phosphortrichlorid.
Salzsäure, Schwefel, **Schwefelsäure**, Silber.
Zink, **Zinkchlorid,** Zinkoxyd, Zinkstaub, Zinntetrachlorid.

Es ist selbstverständlich, dafs diese Mittel einander nicht zu vertreten vermögen, ja selbst solche, von denen man dieses vielleicht in gewissen Fällen erwarten könnte, geben oft, namentlich hinsichtlich der Ausbeuten, sehr abweichende Resultate. So kondensieren sich, wie BAEYER[1] konstatierte, Aldehyde mit Kohlenwasserstoffen nicht immer in befriedigender Weise bei Anwendung von Schwefelsäure oder Schwefelsäure und Eis-essig, während nach GRIEPENTROG[2] die Resultate mit Chlorzink meist recht zufriedenstellende sind. Siehe auch in der Beziehung die Verwendbarkeit der Oxalsäure (Seite 304).

Die Verwendung des **Aluminiumchlorids** für synthetische Zwecke verdanken wir FRIEDEL und CRAFTS.[3] Diese Methode erinnert, wie BAEYER[4] einmal sagt, in Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das Märchen von der Wünschelrute, und sie und die Chlorzinkmethode sind wohl von allen in der neueren Zeit aufgefundenen synthetischen Methoden diejenigen, mit Hülfe deren man zu den verschiedenartigsten Klassen von Körpern gelangen kann.

---

[1] *B.* 6. 223. — [2] *B.* 19. 1876. — [3] *B. Par.* 29. 2.
[4] *B.* 12. 642.

Die Theorie der Methode ist immer noch nicht sicher festgestellt, wie die GUSTAVSONsche[1] neueste Arbeit beweist.

Das aus Aluminium und Chlor bereitete frische Chlorid pflegt bessere Ausbeute zu geben, als die häufig sehr verunreinigten Handelsprodukte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 194°.[2] Nach STOCKHAUSEN und GATTERMANN[3] stellt man es folgender Art dar: Ein möglichst weites schwer schmelzbares Verbrennungsrohr, welches auf der einen Seite zu einem engeren Rohre ausgezogen ist, wird mit Hülfe eines doppelt durchbohrten Korkes mit einem weithalsigen Pulverglase verbunden, während die zweite Durchbohrung ein nicht zu enges Ableitungsrohr, das zum Abzuge führt, trägt. Durch die Röhre, die im Verbrennungsofen liegend mit Aluminiumspähnen beschickt ist, wird ein Strom von trockenem salzsaurem Gas geleitet. Nachdem in Rücksicht auf die Bildung von Knallgas alle Luft ausgetrieben ist, erhitzt man mit der Vorsicht, daſs das Aluminium nicht zu Kugeln zusammenschmilzt, worauf das Chlorid übersublimiert. Den Korken des Pulverglases schüttz man durch eine Asbestpappe vor dem Anbrennen. Ausbeute 4 Teile Chlorid aus 1 Teil Metall.

Nach ANSCHÜTZ[4] nimmt man die Reaktionen in einem geräumigen Rundkolben vor, der mittelst eines Vorstoſses mit vertikalem Ansatzrohr mit einem Rückfluſskühler verbunden ist (siehe Seite 24). Durch das Ansatzrohr kann das Aluminiumchlorid bequem hineingebracht, sowie während der Reaktion ein Thermometer zur Kontrolle der Reaktionstemperatur in die Flüssigkeit eingeführt werden. Nachdem man, wenn nötig, die Reaktion durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt hat, gieſst man nach beendeter Chlorwasserstoffentwickelung das Reaktionsprodukt in Wasser und schüttelt dies mit Benzol, Äther etc. aus.

Die Ausbeuten lassen bei dem Verfahren häufig zu wünschen übrig und wechseln bei verschiedenen Körper-

---

[1] *B.* 23. R. 767. — [2] *B.* 24. 2577. — [3] *B.* 25. 3521.
[4] *Ann.* 235. 154.

lassen; so erhält man eine bessere Ausbeute bei der Darstellung von Derivaten der Homologen des Benzols als bei diesem selbst, und das Umgekehrte scheint nach SCHÖPFF[1] der Fall zu sein, wenn man sie auf halogenisierte Benzolderivate anwendet.

Vielleicht ist die Einwirkung des Chlorids auf die unverdünnt zur Verwendung gelangenden Ausgangsmaterialien zu heftig und führt deshalb zur Harzbildung.

CLAUS und WOLLNER[2] überschichteten deshalb 100 g Aluminiumchlorid in einem mit Kühler versehenen Kolben mit so viel Schwefelkohlenstoff, daſs die ganze Masse von Flüssigkeit überdeckt war. Dann trugen sie bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch von 100 g Paraxylol und 75 g Acetylchlorid in kleinen Portionen ein. Nach 1½ Stunden muſste, obwohl sich noch Salzsäure entwickelte, die Reaktion unterbrochen werden, weil sonst trotz des Schwefelkohlenstoffes Verharzung eintrat.

Die in Wasser gegossene Masse wurde mit Äther extrahiert und aus diesem 60 g Methylparaxylylketon gewonnen:

$$C_8H_{10} + CH_3.COCl = C_8H_9.CO.CH_3 + HCl.$$

ELBS[3] mischt Kohlenwasserstoffe und Säurechloride in äquivalenten Mengen und setzt so viel Schwefelkohlenstoff zu, bis eine klare Lösung entsteht. Alle für diese Synthese zur Anwendung kommenden Gefäſse müssen gut getrocknet sein. In einen mit Rückfluſskühler versehenen Kolben wird eine dem Volum der Mischung entsprechende weitere Menge Schwefelkohlenstoff gegeben und ungefähr ebensoviel Chloraluminium hinzugefügt, als das Gewicht des angewandten Säurechlorids ausmacht. Durch den Kühler giebt man nun das zu verarbeitende Gemisch zu, indem man jeweils nach Zusatz der einzelnen Portionen abwartet, bis die Reaktion ruhiger geworden ist. Wenn alles eingetragen, erwärmt man auf dem Wasserbade, bis die Salzsäureentwickelung nahezu aufhört, und nach dem Erkalten gieſst man durch den Kühler sehr wenig Wasser hinab

[1] *B.* 24. 3766. — [2] *B.* 18. 1856. — [3] *J. pr. Ch.* 141. 181.

und schüttelt um. Nach Ablauf der stürmischen aktion wiederholt man den Wasserzusatz, bis keine wirkung mehr stattfindet, und destilliert hierauf mit Was dampf, wobei im Rückstand die entstandenen h molekularen Ketone als schwere Öle bleiben, auf de die wässerige Chloraluminiumlösung schwimmt. Ketone reinigt man durch Destillation, nachdem sie du Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure von Thonerde freit sind. Die Ausbeute an reinem Produkt betr 50—80% der theoretischen.

Die vorteilhafte Wirkung des Schwefelkohlensto (siehe aber weiterhin) ist nach ELBS eine dreifache. F erste dient er als Verdünnungsmittel, welches eine langs ruhige Umsetzung sichert. Dann hält er beim Erwärn die Temperatur stets in der für die Reaktion günstigs Höhe von etwa 50°, und schliefslich verhindert er, bei der heftigen Einwirkung des Wassers auf die aktionsmasse ein Teil von ihr verharzt. Gerade di letztere Umstand ist, wie sich ELBS überzeugt hat, sonders wesentlich.

Die Menge des angewendeten Aluminiumchlorids l sich in manchen Fällen ohne Beeinträchtigung der A beute bis auf die Hälfte vom Gewichte des in Ar genommenen Säurechlorids ermäfsigen, und die zur aktion nötige Zeit wechselt von ½ bis 2 Tagen.

Mit Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel u Verwendung von gepulvertem Aluminiumchlorid erh GATTERMANN[1] nach der Gleichung

$$C_6H_6 + Cl . CO . NH_2 = C_6H_5 . CO . NH_2 + HCl$$

fast quantitativ Benzamid aus Benzol und Harnst chlorid. GOTTSCHALK[2] bekam, als er 20 g Pentamet benzol in 60 g CS_2 löste, 20 g Harnstoffchlorid und mählich 24 g Aluminiumchlorid zugab, nach kur Erhitzen auf dem Wasserbade 80% der theoretisc Ausbeute an Amid der Pentamethylbenzoesäure. (Si wegen dieser Säure auch Seite 286).

Später hat ELBS[3] gefunden, dafs der Siedepunkt

[1] *Ann.* 244. 50. — [2] *B.* 22. 1219. — [3] *J. pr. Ch.* 149. 14

Schwefelkohlenstoffes doch für manche Aluminiumchloridreaktionen zu niedrig liegt, und benutzte höher siedende Partien von **Petroläther** als Verdünnungsmittel.

So liegt die günstigste Temperatur für die Bildung von Phenylbenzoyl-*o*-Benzoësäure aus Diphenyl und Phtalsäureanhydrid

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_4 <\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}> O = C_6H_4 <\begin{matrix} CO \, . \, C_6H_4 \, . \, C_6H_5 \\ COOH \end{matrix}$$

in Gegenwart unseres Chlorides zwischen 90—100°, weshalb Petroläther von diesem Siedepunkt verwandt wurde.

Die Methode giebt im allgemeinen sehr gute Resultate beim Benzol und seinen Homologen, weniger gute bei komplizierteren aromatischen Kohlenwasserstoffen, wo sie mitunter ganz im Stiche läſst. Im Kern halogenisierte Körper reagieren schlecht, Nitrokohlenwasserstoffe[1] so gut wie gar nicht.

Die Aluminiumchloridmethode ist überhaupt nicht anwendbar bei allen Körpern, welche Hydroxylgruppen enthalten, weil das Chlorid auf diese direkt wirkt.

Auch gasförmige Körper kann man in seiner Gegenwart zur Reaktion bringen. Leitet man z. B. durch mit dem Chlorid versetztes Benzol[2] schweflige Säure, so wird diese unter Bildung von Benzolsulfinsäure addiert

$$C_6H_6 + SO_2 = C_6H_5SO_2H,$$

und leitet man Sauerstoff[3] durch, so erhält man Phenol.

Galle[4] hat gefunden, daſs es zweckmäſsiger ist, an Stelle von gasförmigem Äthylchlorid flüssiges Äthylbromid auf mit Aluminiumchlorid versetztes Benzol bei 100° im zugeschmolzenen Rohr wirken zu lassen. Nach 9stündigem Erhitzen hatte sich hauptsächlich Tetraäthylbenzol gebildet, und nach weiteren sechs Stunden war es groſsenteils in Hexaäthylbenzol übergegangen.

So wie Äthyl u. s. w. kann man auch Säurereste mit Hülfe der Methode an den Benzolkern anlagern, und

---

[1] *B.* 25. 3523. — [2] *J. B.* 1878. 739. [3] *Ann. Ch. Ph.* 6. 14. 433.
[4] *B.* 16. 1744.

DOEBNER und WOLFF[1] kamen zum Dibenzoylhydrochinon

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CO \\ C_6H_5 - CO \end{matrix} > C_6H_2 < \begin{matrix} OH \\ OH, \end{matrix}$$

als sie 1 Mol. Hydrochinondibenzoylester mit 2 Mol. Benzoylchlorid in einem Kolben auf 190—200° erhitzten und Chloraluminium allmählich hinzusetzten. (Es mufste also ein Ester statt des freien Hydrochinons gewählt werden, weil das Metallchlorid sonst auf dessen Hydroxylgruppen direkt eingewirkt hätte.) Nach 48-stündiger Dauer der Einwirkung erfolgte auf erneute Zugabe von Chloraluminium keine Salzsäureentwickelung mehr. Das Produkt wurde schliefslich mit alkoholischer Kalilauge verseift und aus der kalischen Lösung durch Kohlensäure das Oxyketon gefällt.

JACOBSEN[2] trug in 50 g Phosgen, das auf —10° abgekühlt war, 70 g Pentamethylbenzol und dann allmählich 5—10 g Aluminiumchlorid ein, worauf das ganze zwei Wochen lang unter jeweiligem Umschütteln bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur stehen blieb. Die Flüssigkeit wurde dann kurze Zeit in flachen Schalen der feuchten Luft ausgesetzt, darauf mit Wasser und überschüssiger Natronlauge, um das Säurechlorid in das Natriumsalz überzuführen, erwärmt und die Lösung des letzteren von geringen Mengen Pentamethylbenzols getrennt und mit Salzsäure gefällt. Auf diesem Wege wurde die Pentamethylbenzoesäure in sehr befriedigender Ausbeute erhalten

$$C_6(CH_3)_5H + COCl_2 = C_6(CH_3)_5COCl + HCl.$$

Auch Phenylcyanat z. B. vereinigt sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen, und entsprechend der Gleichung

$$C_6H_6 + CON \,.\, C_6H_5 = C_6H_5 \,.\, CO \,.\, NH \,.\, C_6H_5$$

kommt man zu einem Säureanilid,[3] welches bei der Verseifung dann die entsprechende aromatische Karbonsäure liefert.

Der Verlauf dieser Reaktion weicht insofern von den

---

[1] *B.* 12. 661. — [2] *B.* 22. 1220. — [3] *J. pr. Ch.* 149. 301.

ınlichen Kuppelungen ab, als hier ein Entweichen Salzsäure der Gleichung zufolge nicht stattfindet.

lan kann nach unserer Methode auch die Acetylpe direkt an den Benzolkern bringen. So erhielt ɾEITZER,[1] als er Brombenzol und Acetylchlorid in vefelkohlenstofflösung in Gegenwart von $AlCl_3$ Stunden miteinander erwärmte, Acetylbrombenzol

$$C_6H_4<^{Br}_{CO.CH_3}.$$

Selbst anorganische Chloride sind auf diese Art mit ınischen Resten zusammenschweifsbar. So erhielten HAELIS und SCHENK,[2] als sie 100 g Phosphorchlorür 70 g Dimethylanilin mischten und 20 g frisch sublirtes Aluminiumchlorid in kleinen Anteilen unter Abılung zugaben, Dimethylanilinchlorphosphin

$$PCl_3 + C_6H_5N(CH_3)_2 = PCl_2 . C_6H_4N(CH_3)_2 + HCl.$$

Zur Synthese des Acetovanillons[3] gab OTTO zu einer flösung von 60 Teilen reinen Guajakols in 120 Teilen ıessig allmählich unter Kühlung 30—40 Teile eines ı gepulverten Gemisches aus Aluminiumchlorid und ıkchlorid, und erhitzte das Ganze sodann auf 140—150°, lche Temperaturgrenzen genau einzuhalten sind. Die ısbeute war nicht befriedigend.

Aus dem Mitgeteilten geht die aufserordentliche rwendbarkeit des Aluminiumchlorids für die Synthese ·vor, teils kann sie daraus geschlossen werden. Es ıfs jedoch bemerkt werden, dafs neben der Reaktion $H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl$ auch Reaktionen der gegengesetzten Art, wie $C_6H_5CH_3 + HCl = C_6H_6 +$ I_3Cl eintreten können. So erhitzte JACOBSEN[4] Hexathylbenzol mit 1/10 seines Gewichts an Metallchlorid einem Strom trockenen Salzsäuregases bis nahe über ıen Schmelzpunkt und erhielt so Pentamethylbenzol, rol, ja selbst Benzol, und ANSCHÜTZ und IMMENDORFF[5] ıen gefunden, dafs bei dieser Reaktion eine direkte ertragung von Alkylresten aus dem einen Molekül

[1] *B.* 24. 550. — [2] *Ann.* 260. 2. — [3] *B.* 24. 2869.
[4] *B.* 18. 339. — [5] *B.* 18. 657.

eines aromatischen Kohlenwasserstoffes in ein and
Molekül desselben Kohlenwasserstoffes stattfindet. So li
z. B. Toluol einerseits Benzol, anderseits *m*- und *p*-X
(Siehe auch im Abschnitt Verseifen.)

Über die kondensierende Wirkung des **Perch ameisensäureesters** hat HENTSCHEL[1] ausführliches
geteilt. Man stellt ihn selbst nach ihm so dar: In flüss
Phosgen, welches sich in einem Kolben befindet, der
einem mit einer Kältemischung versehenen Rückflußkü
verbunden ist, wird Alkohol eingetragen. Jeder Trop
desselben löst sich unter zischendem Geräusch, währ
Ströme von Chlormethyl entweichen. Sobald der zufließe
Alkohol keine Einwirkung mehr hervorbringt, wird
entstandene Ester in Wasser gegossen, gut gewaschen
über Chlorcalcium getrocknet. Der so gewonnene Ch
ameisensäuremethylester siedet zwischen 69—71°. Chlor
man dieses Produkt im Sonnenlicht,[2] so erhält man
Perchlorameisensäuremethylester. Die kondensiere
Kraft dieses ist sehr groß. So erstarren Dimethylar
und Bittermandelöl, mit der Verbindung nur wenige Au
blicke auf dem Wasserbade verweilend, zur Leukol
des Malachitgrüns (Tetramethyldiamidotriphenylmeth

Auch im großen[3] dient der gechlorte Ester zu
lichen Kondensationen, doch wird dort die Zugabe
Aluminiumchlorid empfohlen.

Das **Ammoniak** zeigt, wie alle Lösungen von Alka
kondensierende Eigenschaften. Es sei hier gleich beme
daß das Natriumhydroxyd alle anderen Körper di
Klasse zu übertreffen scheint und deshalb das wei
am meisten verwendete Alkali ist. JAPP und STREATFI
teilen speziell über Ammoniak folgendes mit: We
Phenanthrenchinon, Acetessigester und konzentr
Ammoniakflüssigkeit kurze Zeit hindurch unter D
auf 100° erhitzt, so bildet sich Phenanthroxylenacetessig

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - C : C < \begin{array}{l} CO \cdot CH_3 \\ COOC_2H_5. \end{array} \\ \quad | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - CO \end{array}$$

[1] *B.* 18. 1177. — [2] *J. Pr. Ch.* 144. 100. — [3] D. R.-P. 2
B. 16. 276.

Auf die von ihnen zuerst beobachtete merkwürdige ɩydratisierende Wirkung einer wässerigen Ammoniak-ɜsigkeit weisen sie besonders hin.

Blausäureadditionen an Aldehyd- oder Ketongruppen ɩeint es ganz besonders zu begünstigen. So beansprucht ren Anlagerung an Arabinosekarbonsäure ca. 8 Tage, ihrend eine Zugabe von 4 Tropfen Ammoniak auf 100 g Arabinose die Zeit hierfür auf 12—24 Stunden ɪrabsetzt, und das Gleiche fand KILIANI[1] bei der Dar-ellung der Galaktosekarbonsäure. Zwecks deren Ge-innung versetzte er 30 g fein gepulverte Galaktose it 6 ccm Wasser, gab die berechnete Menge einer ɩ. 50%igen Blausäure nebst einem Tropfen des gewöhn-chen als Reagens benutzten Ammoniaks zu und mischte ut durch. Das Ganze erstarrt allmählich, und nach 2 Stunden saugt man, nach Zugabe des gleichen Volums Vasser, von den Krystallen ab, die sich als Galaktose-arbonsäureamid erweisen, und an denen die Ausbeute 0—50% vom verwendeten Zucker beträgt.

Im **Antimontrichlorid** hat SMITH[2] ein Mittel zur Ver-esserung der Ausbeute an zu kondensierenden Kohlen-'asserstoffen gefunden. Leitet man Naphtalin durch eine lühende Röhre, so erhält man Isodinaphtyl $C_{10}H_7 . C_{10}H_7$ ı sehr geringer Menge; leitet man aber Antimonchlorid ugleich mit durch, so greift dieses in den Kondensations-rozefs ein, und aufser Salzsäure bilden sich nunmehr ɜichliche Mengen des gesuchten Körpers

$$6C_{10}H_8 + 3SbCl_3 = Sb_2 + 6HCl + 3(C_{10}H_7 . C_{10}H_7).$$

(Zinntetrachlorid leistet bei dieser Reaktion noch bessere ɩienste, indem es in Dichlorid übergeht, doch scheinen ch in seiner Gegenwart immer zugleich gechlorte 'rodukte zu bilden. Benzol lieferte mit ihm in kurzer eit sehr reichlich Diphenyl.)

BÖTTINGER hat die Brenztraubensäure mit **Baryt-ydrat**[3] kondensiert. Er versetzte zu dem Zwecke 5 Teile renztraubensäure mit 3 Teilen krystallisiertem Hydrat

[1] *B.* 21. 916 und 22. 370. — [2] *B.* 9. 467.
[3] *Ann.* 172. 241.

nebst so viel Wasser, daſs das Gemisch bei 140° siedete,[1] und erhielt als Kondensationsprodukte Brenzweinsäure und Uvinsäure (*s*-Methylisophtalsäure).

Benzotrichlorid kann nach WITTENBERG[2] zur Gewinnung von Resocyanin,[3] $C_{21}H_{18}O_6$, durch Kondensation von Acetessigester und Resorcin dienen, doch liefert konzentrierte Schwefelsäure weit bessere Ausbeuten.

LORENZ[4] giebt an, daſs sich Piperonal und alkoholisches Ammoniak bei Gegenwart von etwas **Blausäure** in anderer Weise kondensieren, als ohne dieselbe. Mit Blausäure verläuft die Reaktion nach der Gleichung

$$3(C_8H_6O_3) + 2NH_3 = 3H_2O + C_{24}H_{18}N_2O_6,$$

und der entstandene Körper schmilzt bei 213°. Ohne diese entsteht ein Körper von derselben Summenformel, der aber bereits bei 172° schmilzt und sich auch sonst abweichend verhält (vielleicht stereochemische Verschiedenheit). Ob Blausäure auch in sonstigen Fällen in besonderer Weise kondensierend zu wirken vermag, ist nicht bekannt.

Das **Chlorcalcium** wird für sich allein kaum als Kondensationsmittel angewendet, dagegen öfters dem Chlorzink zugesetzt (siehe dort).

Das **Chlorkohlenoxyd**[5] scheint technisch als Kondensationsmittel Anwendung zu finden.

Eisessig kann zur Beförderung der Kondensation zwischen Aldehyden und Alkoholen zu Acetalen dienen,

$$C_2H_4O + 2C_2H_5OH = CH_3.CH<{O.C_2H_5 \atop O.C_2H_5} + H_2O,$$

wie GEUTHER[6] fand, der 2 Vol. Aldehyd, 6 Vol. Alkohol und 1 Vol. Eisessig im Einschluſsrohr 8 Tage stehen lieſs und dann 12 Stunden auf 100° erhitzte.

Das **Essigsäureanhydrid** ist ebenfalls selten allein zur Verwendung gekommen; meist bedient man sich seiner in Gegenwart von Natriumacetat (siehe dort). BAUM[7] erhitzte 12 Teile Anilinchlorhydrat mit 18 Teilen

---

[1] *Ann.* 208. 126. — [2] *J. pr. Ch.* 134. 67.
[3] *J. pr. Ch.* 132. 126. — [4] *B.* 14. 791. — [5] *D. R.-P.* 62539.
[6] *Ann.* 126. 65. — [7] *D. R.-P.* 27948.

sigsäureanhydrid 12 Stunden auf 180—200°. Dabei lzieht sich die Reaktion nach der Gleichung

$$2C_6H_5NH_2HCl + (CH_3CO)_2O = C_{16}H_{14}N_2HCl + 3H_2O$$

ne vorherige Bildung von Acetanilid. Ein Teil des gesetzten Essigsäureanhydrids wirkt also als Kondentionsmittel.

Fluorbor, welches durch Erhitzen eines Gemisches on konzentrierter Schwefelsäure mit geschmolzener, geulverter Borsäure und Fluorcalcium dargestellt wird, ignet sich nach LANDOLPH[1] zu inneren Kondensationen. o geht Kampfer durch dasselbe in Cymol über. (Mit ldehyden, Ketonen und wohl auch Aminen verbindet s sich allerdings direkt.)

Kaliumbisulfat ist auf seine Verwendbarkeit als Kondensationsmittel speziell von WALLACH und WÜSTEN[2] eprüft und als sehr brauchbar befunden worden. Werden B. 2 Teile Benzaldehyd, 5 Teile Dimethylanilin und twa 6 Teile Kaliumbisulfat 4—6 Stunden in einem Kolben uf 120—150° im Paraffinbad (bei Wasserbadtemperatur rfordern die Reaktionen längere Zeit) erhitzt, so hat ich die Bildung der Leukobase des Malachitgrüns vollständig vollzogen und dieselbe kann aus der Reaktionsmasse leicht in sehr reinem Zustande erhalten werden. Nitrobenzaldehyl reagiert ebenso leicht wie das Bittermandelöl.

Den Monomethylester des Resorcins erhielten sie urch 10stündiges Erhitzen von 1 Mol. Resorcin, 1 Mol. Methylalkohol nebst 1 Mol. Bisulfat auf 180°.

BÖTTINGER[3] kondensierte mit seiner Hülfe Tannin mit Acetessigester und erhielt Mono- und Ditannacetessigster.

Auch für intramolekulare Kondensation ist das Bisulfat hr geeignet. So erhielt ERLERMEYER[4] aus Glycerinäure durch Destillation mit diesem Mittel (unter Umgerung) reiche Ausbeute an Pyrotraubensäure, und Weinsäure lieferte ebenfalls 50—60 % der theoretischen

[1] *B.* 12. 1579. — [2] *B.* 16. 149. — [3] *Ar.* 1891. 440.
[4] *B.* 14. 321.

Menge an dieser Pyrosäure; danach geht deren Bildun bei Gegenwart von Bisulfat viel glatter von statten, al bei der Destillation der Säuren für sich.

Auch im grofsen hat es Verwendung gefunden.[1] S sollen 21 Teile Benzaldehyd mit 58 Teilen Naphtol und 54 Teilen Kaliumbisulfat, dessen Stelle auch Natrium- und Ammoniumbisulfat vertreten können, einige Stunden au 150° erhitzt werden. Der überschüssige Benzaldehyd wird, nachdem die Schmelze in Alkali gelöst ist, mit Wasserdampf abgeblasen und darauf das Kondensations-produkt durch eine Säure gefällt. Nach den dort ge-machten Mitteilungen eignet es sich besonders für Kon-densation zwischen Aldehyden und sekundären und tertiären Monaminen, zwischen Aldehyden und Phenolen, sowie zwischen Alkoholen und Phenolen.

Knoevenagel[2] hat jetzt gefunden, dafs Benzaldehyd mit Benzylcyanid wie durch Natriumalkoholat auch durch **Kaliumcyanid** zu α-Phenylzimmtsäurenitril kondensiert wird. Ebenso lassen sich die durch Kondensation von Mandelnitril mit Anilin und ähnlichen Aminen dar-gestellten Amidonitrile leicht, ohne in Bomben arbeiten zu müssen, bei 50—60° darstellen, wenn man Cyankalium als Kondensationsmittel benutzt, und zwar verfuhr e z. B. so, dafs er 1 Mol. Benzylcyanid mit 1 Mol. Mandel-nitril bei Gegenwart von Cyankalium in alkoholische Lösung 12—18 Stunden auf 50—60° erwärmte, worau sich 50% eines Körpers ausschieden, der sich als Dicyandi-benzyl erwies

$$C_6H_5.CH_2.CN + C_6H_5C\begin{cases}OH\\H\\CN\end{cases} = H_2O + \begin{array}{c}C_6H_5.CH.CN\\|\\C_6H_5.CH.CN\end{array}.$$

Heintz[3] hat wohl zuerst genauere Versuche übe Kondensation mittelst **Kalilauge** angestellt. Er fand, da reines Aceton von diesem nicht beeinflufst wird, unreine dagegen Polyaceton liefert.

Japp und Streatfield[4] fanden in der Kalilauge ei sehr viel bequemeres Mittel, als in dem von ihnen zuer

[1] *D. R.-P.* 23775. — [2] *B* 25. 295. — [3] *Ann.* 169. 117.
[4] *B.* 16. 276.

wendeten Ammoniak, um zum Phenanthroxylenacetigester zu gelangen. 100 g fein gepulvertes Phenanthreninon wurden mit 90 g Acetessigester zusammengebracht, zu 150 ccm 16%iger Kalilauge gegeben und das Ganze hwach erwärmt. Unter beträchtlicher Temperaturhöhung und Farbumschlag tritt die Reaktion ein. Ausute sehr gut.

Fossek[1] kam mit alkoholischer Kalilauge vom Isobuтaldehyl zum Diisopropylglycol.

Sehr geringe Mengen Kalilauge scheinen, wie es ereits beim Ammoniak beschrieben ist, öfters genügend, m Kondensation zu bewirken. Als Vogtherr[2] moleulare Mengen Amidodimethylanilin und Benzil in lkoholischer Lösung zusammenbrachte, trat keine Einrirkung ein. Wenige Tropfen Kalilauge bewirkten aber ofort die Abscheidung dunkelroter Krystalle in fast uantitativer Menge. Es hatte sich der Körper $C_{22}H_{20}N_2O$ ebildet, also 1 Mol. Base an das Benzil angelagert.

Mit **Kalkmilch** polimerisierte Löw Formaldehyd CH_2O zur Formose $C_6H_{12}O_6$ (siehe Seite 312), indem er ine 3.5—4%ige Lösung des Aldehyds mit etwas überchüssiger Kalkmich unter häufigem Umschütteln eine ıalbe Stunde stehen liefs und dann filtrirte. Nach 5 bis 3 Tagen ist die Reduktionsfähigkeit der Flüssigkeit gegen Fehlingsche Lösung sehr intensiv geworden. Jetzt wird mit Oxalsäure neutralisiert, das eingeengte Filtrat läfst auf Alkoholzusatz ameisensauren Kalk fallen, und das Filtrat von diesem scheidet, zur Sirupsdicke eingedampft, auf Zusatz von viel Alkohol und Äther den durch die Kondensation entstandenen Zucker als zähe Masse ab.

Um vom tropasauren Tropin zum Atropin zu gelangen, versuchte Ladenburg[3] den **Kieselsäureester** als Kondensationsmittel.

Mazzara[4] erhielt beim Umsetzen eines Gemenges von Phenol und Isobutylalkohol mit **Magnesiumchlorid**

---

[1] *M. Ch.* 4. 664. — [2] *B.* 25. 635.
[3] *Ann.* 217. 78.
[4] *B.* 15. 1578.

Isobutylphenol, $C_6H_5.OH + C_4H_9.OH = C_6H_4.C_4H_9.OH + H_2O$.

Kupfer vermag durch Herausnahme von Schwefel aus Verbindungen den Zusammentritt der Reste zu veranlassen. Man verwendet es in fein verteiltem Zustande; wahrscheinlich wird sich das nach GATTERMANN (Seite 192) dargestellte, nachdem es im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom getrocknet ist, besonders brauchbar erweisen.

RIS[1] erhitzte z. B. ein inniges Gemenge von 1 Teil Thio-β-Dinaphtylamin mit 2 Teilen unmittelbar vorher im Gasstrom schwach geglühten Kupferpulvers in einer Retorte unter Durchleiten von Kohlensäure. Sehr bald trat Schwärzung des Metalls ein, und schliefslich destillierte β-Dinaphtylkarbazol in einer Ausbeute von etwa 50% über.

$$C_{10}H_6<{}^{NH}_{S}>C_{10}H_6 + Cu = C_{10}H_6\underset{NH}{\diagdown\!\diagup}C_{10}H_6 + CuS.$$

Es scheint noch nicht untersucht zu sein, ob man auf diesem Wege die Reste von zwei verschiedenen geschwefelten Verbindungen aneinanderhängen kann.

Natrium ist für manche Kondensationen noch geeigneter, als das so brauchbare Natriumäthylat (siehe weiterhin).

Für den vorliegenden Zweck zuerst, und zwar zur Reaktion auf halogenisierte Körper hat es WÜRTZ[2] verwendet, indem er mit seiner Hülfe vom Isobutyljodid zum Diisobutyl $(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2.CH:(CH_3)_2$ kam. Kalium vermag wegen allzu heftiger Einwirkung das Natrium nicht zu vertreten. Bedeutung erlangte diese Synthese aber erst durch FITTIG,[3] welcher auf diesem Wege verschiedene Reste aneinanderhängte und so z. B. die Homologen des Benzols aufbaute.

$$C_6H_5J + JCH_3 + Na_2 = C_6H_5.CH_3 + 2NaJ.$$

Im allgemeinen verfährt man derart, dafs man die beiden Ausgangsmaterialien mit trockenem Äther, Benzol, Toluol übergiefst und nun das 1½fache der berechneten

---

[1] *B.* 19. 2243. — [2] *Ann.* 96. 365. — [3] *Ann.* 149. 342.

enge Natrium in sauberen dünnen Scheiben einträgt. an arbeitet am Rückflufskühler und kühlt den Kolben ıch während des Eintragens. Wegen der Heftigkeit, ıit der die Reaktion öfters beim nachherigen Anwärmen or sich geht, ist es besser, sie sich durch längeres itehen in der Kälte vollziehen zu lassen. Die Ausbeuten rreichen dann 50—75% der theoretisch möglichen Menge.

WÜRTZ[1] bediente sich auch des **Natriumamalgams**, ınd zwar speziell zur Synthese von Karbonsäureestern. Er erhitzte z. B. 90 g Brombenzol mit 60 g Chlorkohlensäureester und 3,5 kg 1%igen Amalgams mehrere Tage ang am Rückflufskühler im Kochsalzbade auf 110°. Nach lieser Zeit gofs er das Quecksilber von der festgewordenen Salzmasse ab, extrahierte diese mit Äther und erhielt aus liesem durch fraktionierte Destillation nach der Gleichung

$$C_6H_5Br + CO{<}{}^{O.C_2H_5}_{Cl} + Na_2 = C_6H_5.COO.C_2H_5 + NaBr + NaCl$$

Benzoësäureester.

Kampferaldehyd[2] erhält man am besten, wenn man Natrium (1 Atom) zunächst in einer Lösung von Kampfer (1 Mol.) in Toluol durch Erwärmen auflöst und dann unter Abkühlung 1 Mol. Ameisensäureester zufügt. Nach längerem Stehen wird in Eiswasser gegossen und die alkoholische Lösung, welche den Kampferaldehyd jetzt in Form seines Natriumsalzes enthält, von dem aufschwimmenden Toluol getrennt. Die alkalische Lösung der salzartigen Verbindung wird mit Essigsäure angesäuert und der ölig ausgeschiedene Aldehyd mit Äther aufgenommen, aus dem er krystallisiert.

$$C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CH_2\\|\\CO\end{matrix} + CHO.OC_2H_5 = C_8H_{14}{<}\begin{matrix}CH{-}COH\\|\\CO\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Wasserfreies **Natriumacetat**, am besten aus dem rystallisierten Salz durch Schmelzen zu erhalten, kann ls solches zu Kondensationen Verwendung finden. GRÄBE nd GUYE[3] mischten 10 Teile Phtalid, 17—20 Teile

[1] *Ann. Suppl.* 7. 125. — [2] *D. R.-P.* 49165 und 49542.
[3] *Ann.* 233. 241.

Phtalsäureanhydrid und 5 Teile unseres Mittels und erhitzten 10 Stunden auf 260—265°. Die Schmelze hinterliefs nach dem Auskochen mit Wasser und wenig Alkohol krystallinisches Diphtalyl in einer Ausbeute von 55%.

$$C_6H_4<{}^{CH_2}_{CO}>O + O<{}^{OC}_{OC}>H_4C_6 = C_6H_4<{}^{C}_{OC}>O\ O<{}^{C}_{OC}>H_4C_6 + H_2O \quad (C=C)$$

Ruhemann[1] schmolz Paratolylessigsäure mit der 1½fachen Menge Phtalsäureanhydrid und 1/50 Gewichtsteil Natriumacetat in einem Kölbchen zusammen. An der Stärke der aus diesem entweichenden Kohlensäure und des Wasserdampfes konnte er den Verlauf der Reaktion verfolgen: es hatte sich *p*-Xylalphtalid gebildet, $C_8H_4O_3 + C_9H_{10}O_2 = C_{16}H_{12}O_2 + CO_2 + H_2O$. Ausbeute etwa 75% der Theorie.

Gabriels[2] Versuche hinsichtlich der Kondensation zwischen Phtalsäureanhydrid und Acetessigester mit Natriumacetat ergaben, dafs bei Einwirkung dieser Körper aufeinander sich sehr komplizierte Derivate bilden.

Auch wässerige Lösungen von Natriumacetat vermögen kondensierend zu wirken, wie die ausführlichen Untersuchungen Liebens[3] ergeben haben.

Seine aufserordentliche Verwendbarkeit für synthetische Zwecke wurde aber erst durch die Perkinsche Synthese,[4] die in der Einwirkung von Säureanhydriden auf Aldehyde in Gegenwart dieses Salzes besteht, allgemein bekannt.

Nach Perkin[5] erhält man Zimmtsäure beim Erhitzen von Benzaldehyd (2 Teile), Natriumacetat (1 Teil) und Essigsäureanhydrid (3 Teile). Nach Tiemann und Herzfeld[6] werden 3 Teile Benzaldehyd, 3 Teile gepulvertes Natriumacetat und 10 Teile Essigsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben 8 Stunden im Sieden erhalten. Aus der erkalteten Masse scheidet sich beim Digerieren mit Wasser ein schweres, allmählich fest werdendes Öl aus, welches in Äther gelöst wird.

---

[1] *B.* 24. 3965. — [2] *B.* 17. 1389. — [3] *M. Ch.* 1. 818.
[4] *Journ. of the chem. soc.* 1877. 391. — [5] *Jahresber.* 1877. 789
[6] *B.* 10. 68. —

Der ätherischen Lösung entzieht man durch Schütteln t Natriumbisulfitlösung etwaigen Benzaldehyd, mit ıtriumkarbonatlösung die Zimmtsäure. Beim Ansäuern it Salzsäure fällt diese alsdann aus der Lösung des nmtsauren Natriums aus:

$$C_6H_5CHO + (CH_3.CO)_2O = \underbrace{C_6H_5CH : CH.COOH}_{\text{Zimmtsäure}} + C_2H_4O_2.$$

Nach FITTIG[1] verbinden sich erst der Aldehyd und ıs Natriumsalz und das Essigsäureanhydrid wirkt dann asserentziehend:

$$C_6H_5CHO + CH_3.COONa = C_6H_5CHOH.CH_2.COONa = C_6H_5CH : CH.COONa + H_2O.$$

Kumarin[2] (Kumarsäureanhydrid) erhält man durch Łochen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Iatriumacetat, und so kann man durch Abänderung des ıldehyds zu den verschiedensten Säuren mit doppelt ;ebundenen Kohlenstoffatomen gelangen. Auch können n Stelle des Anhydrids und des Salzes Homologe, wie Propionsäureanhydrid u. s. w., treten.

Die Ausbeuten der PERKINschen Synthese pflegen wischen 40 und 50% zu betragen, sinken aber beleutend, wenn die Ausgangsmaterialien an und für sich u Nebenreaktionen neigen.

Im Einschlufsrohr mufs man arbeiten, wenn der Aldehyd sehr flüchtig ist, also z. B. Acetaldehyd[3] zur Verwendung gelangt.

Erwähnt mag die Beobachtung PLÖCHLS und WOLFRUMS werden, die äquivalente Mengen Hippursäure und Salicylaldehyd[4] mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von dem halben Gewicht des Salicylaldehyds an Natriumacetat im Wasserbade erhitzten. Es findet nur Kondensation zwischen Aldehyd und Hippursäure statt, ohne dafs eine Spur von Zimmtsäure, bezw. Kumarin entsteht, deren Bildung unter den gegebenen Bedingungen eigentlich erwartet werden kann;

---

[1] *B.* 14. 1826. — [2] *B.* 8. 1599.
[3] *B.* 23. 1029. — [4] *B.* 18. 1183.

diese einfache Addition mufs danach in diesem Fal
ungleich leichter erfolgen, als die PERKINsche Reaktio

EDELEANO und BUDISTHEANO[1] haben die PERKINsch
Synthese mit der alten Beobachtung von BERTAGNINI,[2] nac
der Acetylchlorid und Benzaldehyd Zimmtsäure liefer

$$C_6H_5.CHO + CH_3.COCl = C_6H_5.CH : CH.COOH + HCl$$

kombiniert und gefunden, dafs man zur Zimmtsäur
kommt, wenn man 1 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Acety
chlorid und 3 Mol. Natriumacetat unter Rückflufs 24
Stunden kocht. Die Ausbeute soll fast quantitativ sein.
Falls dies richtig, veranlafst vielleicht das infolge der
Einwirkung der beiden letzten Reagentien aufeinander
sozusagen in statu nascendi vorhandene Essigsäureanhydrid
das besonders günstige Ergebnis.

Von CLAISEN[3] rührt die Verwendung des **Natrium-äthylats** als Kondensationsmittel her, mit welchem geradezu
überraschende Erfolge erzielt werden können.

Es ist zweckmäfsig[4] möglichst frisch bereitetes Natrium-äthylat anzuwenden, welches gleich nach der Darstellung
in einem heifsen Eisenmörser zerstampft und rasch durch
ein feines Sieb geschlagen wird. Das Natriumäthylat
läfst sich aufser in zugeschmolzenen Glaskolben schlecht
aufbewahren, es scheint nicht nur Feuchtigkeit, sondern
auch Sauerstoff zu absorbieren. Wie HEMMELMAYR[5]
gezeigt hat, bildet sich dabei essigsaures Natrium.

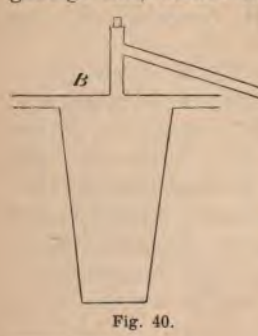


Fig. 40.

Zur Darstellung des alkohol-freien (bei 200° im Wasserstoffstrom
getrockneten) Produktes sind, falls
es sich um gröfsere Mengen handelt,
Glasgefässe wenig geeignet, da sie
häufig springen und auch kein
gleichmäfsiges Erhitzen der nach
dem Abdestillieren des Alkohols
hinterbleibenden porösen und die
Wärme schlecht leitenden Masse
gestatten. CLAISEN bediente sich
mit Vorteil eines Kupfercylinders

[1] *B. Par.* 3. 3. 191. — [2] *Ann.* 100. 126. — [3] *B.* 20. 655.
[4] *B.* 22. 1010. — [5] *M. Ch.* 12. 115.

von der hier skizzierten Form, welcher einige Liter faſst, in ein entsprechend geformtes Ölbad eingesenkt und darin erhitzt wird. Derselbe kann durch Asbestzwischenlage und Schrauben mit einem Deckel *B* verbunden werden, an welchem einerseits ein Rohr zum Eingieſsen der Natriumäthylatlösung und nachherigen Überleiten des Wasserstoffes, andererseits ein Abzugsrohr für den abdestillierenden Alkohol angelötet ist. Das Auflösen des Natriums geschieht in einem zweiten Apparate, einem mit Rückfluſskühler versehenen Kolben, in welchen auch der aus dem Kupferapparate abdestillierende Alkohol immer wieder zurückgegossen und zur Auflösung neuen Natriums verwandt wird. Diese letztere Lösung wird wieder in den Kupferapparat gegeben u. s. w., bis er ganz mit trockenem Natriumäthylat gefüllt ist. Auf diesem Wege kann man unter Anwendung von verhältnismäſsig wenig Alkohol in wenigen Tagen mehrere Kilo des alkoholfreien Produktes gewinnen.

Kleine Mengen davon wird man jetzt vielleicht besser nach dem neuerdings von Brühl und Biltz[1] angegebenen Verfahren bereiten. Man löst nach ihnen den Alkohol (Methyl- oder Äthylalkohol) in Toluol oder Xylol, fügt allmählich die theoretische Menge Natrium zu und erhitzt am Rückfluſskühler, der mit einem Natronkalkrohr verschlossen ist, im Ölbade. Da die Alkoholate in den Benzolkohlenwasserstoffen unlöslich sind, findet eine erst beim Schütteln abfallende Umhüllung der Metallkugeln mit ihnen und infolgedessen eine nur langsame Aufzehrung dieser statt, so daſs das Erhitzen lange fortgesetzt werden muſs. Schlieſslich erhält man aber die alkoholfreien Natriumverbindungen als schneeweiſse gelatinöse Massen, die im ursprünglichen Verdünnungsmittel suspendiert sind.

Claisen kondensierte mit dem Mittel Säureester mit Ketonen z. B. und erhielt nach der Gleichung[2]

$$C_6H_5.COOC_2H_5 + CH_3.CO.C_6H_5 = C_6H_5CO.CH_2.CO.C_6H_5 + C_2H_5OH$$

aus Benzoeester und Acetophenon Dibenzoylmethan. Zu

[1] *B.* 24. 649. — [2] B. 20. 655.

dem Zwecke vermischte er Natriumäthylat mit ei
Gemenge der Ausgangsmaterialien. Die anfangs di
flüssige Mischung erstarrte unter spontaner Erwärm
sehr bald zu einer krystallinischen Masse, die im wes
lichen aus dem Natriumsalz des Benzoylacetophe
(Dibenzoylmethan) bestand. Durch Lösen in verdün
Natronlauge erhält man eine Flüssigkeit, aus der Koh
säure den neuen Körper (etwa 50% vom Gewicht
zur Verwendung gekommenen Acetophenons) abschei

Auf diesem Wege gelang es ihm auch, Nitrosoke
aus Gemischen von Ketonen mit Salpetrigsäurees
darzustellen. Alkoholfreies Natriumäthylat ist in die
Falle nicht einmal erforderlich. Löst man Natrium
20 fachen Gewicht Alkohol, fügt hierzu unter guter
kühlung Acetophenon und darauf Amylnitrit, und
diese Mischung in gut verschlossenen Gefäſsen bei r
niedriger Temperatur stehen, so ist sie nach 12—24 Stu
zu einem Brei des rotbraunen Natriumsalzes des Nit
acetophenons erstarrt;

$$C_6H_5.CO.CH_3 + C_2H_5ONa + C_5H_{11}O.NO =$$
$$C_6H_5.CO.CH:N.ONa + C_2H_5OH + C_5H_{11}OH,$$

aus dem durch Säurezugabe das freie Keton abgeschi
wird.

Benzoylaceton,[1] $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$, also e
falls ein Doppelketon, erhält man in der Weise, daſs
alkoholfreies Natriumäthylat (1 Mol.) mit überschüssi
Essigester (etwa 2 Mol.) übergieſst, und der mit
gekühlten Mischung das Acetophenon (1 Mol.) zu
Die Mischung verflüssigt sich zuerst und erstarrt dan
einem Brei von Benzoylacetonnatrium. Die Ausbeut
Benzoylaceton beträgt 80—90% vom Gewicht des
gewandten Acetophenons. In gleicher Weise erhält
unter Verwendung des entsprechenden Ausgangsmate
die homologen Verbindungen.

Löst man 9.2 g Natrium in 150 g Alkohol, kühlt
Lösung mit Eis, giebt dann 48 g Acetophenon und hie
58.4 g Oxalester zu und schüttelt kräftig durch, so

---

[1] B. 20. 2178.

ı nach 12 Stunden eine reichliche Menge des Natrium-
:es des Benzoylbrenztraubensäureesters abgesetzt:

$$C_6H_5.CO.CH_3 + C_2H_5O.CO.CO.OC_2H_5 = C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO.OC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Ausbeute 78% der Theorie.

Zu der auf anderem Wege nicht darstellbaren Ver-
ıdung des Benzoylaldehyds $C_6H_5.CO.CH_2.COH$ kam
als er Natrium (1 Atom) in der 20 fachen Menge
lkohol löste, und unter Eiskühlung Acetophenon (1 Mol.)
ıd Ameisensäureester (1 Mol.) zugab. Nach 2—3 Tagen
heidet sich das Natriumsalz des Benzoylaldehyds ab.
usbeute sehr gut.

Die vorzüglichen Ergebnisse des Verfahrens haben
ıch zur Verwendung der Reaktion im grofsen geführt,[1]
ıd dient die Methode dort zur Darstellung von Keton-
ıreestern und Ketoketonen durch Einwirkung zweier
ıureester aufeinander oder von Säureestern auf Ketone
ı Gegenwart von Natriumalkylaten.

V. MEYER[2] vermengte reines Benzylcyanid mit Bitter-
andelöl und Natriumäthylat. Die Mischung erhitzte
ch und erstarrte nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei
on Benzalbenzylcyanid (α-Phenylzimmetsäurenitril) nach
er Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ H_2C.CN \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} C_6H_5 & C_6H_5 \\ | & | \\ CH : & C.CN \end{matrix} .$$

Die kondensierende Wirkung selbst stark verdünnter
Natronlauge ist zuerst von SCHMIDT[3] beobachtet, von
CLAISEN[4] genau untersucht worden. Sie erfolgt glatt unter
Wasseraustritt; so liefern Furfurol, Aceton und ver-
dünnte Natronlauge Monofurfurylidenaceton

$$C_4H_3.CHO + H_3C.CO.CH_3 = C_4H_3.CH:CH.CO.CH_3 + H_2O.$$

Nach GEIGY und KÖNIGS[5] kann man theoretische
Ausbeuten erzielen, wenn man die Stärke der Lauge
passend wählt. Auch kann es angebracht sein, das
Reaktionsgemisch zum Sieden zu erhitzen.

---

[1] *D. R.-P.* 40747. — [2] *Ann.* 250. 124. — [3] *B.* 14. 1459.
[4] 14. 2468. — [5] *B.* 18. 2406.

Als FISCHER[1] durch Oxydation von Glycerin mit Brom und Soda eine Flüssigkeit erhalten hatte, welche Glycerinaldehyd und wohl auch das isomere Dioxyaceton (Glycerinketon) enthält, synthetisierte[2] er diese zu einem Zucker, indem er sie in einer Flüssigkeit, deren Gehalt an freiem Alkali auf 1% gebracht wurde, bei 0° 4 bis 5 Tage stehen liefs.

$$\underset{\text{Glycerinaldehyd}}{CH_2.OH.CH.OH.CHO} + \underset{\text{Glycerinketon}}{CH_2.OH.CO.CH_2.OH} =$$
$$\underset{\alpha\text{-Akrose}}{CH_2.OH.CH.OH.CH.OH.CH.OH.CO.CH_2OH}$$

EINHORN und DIEHL[3] liefsen zu einer Mischung von 10 Teilen Zimmetaldehyd mit 6 Teilen Aceton tropfenweise 10%ige Natronlauge fliefsen. Die alkalische Reaktion verschwindet hierbei anfangs regelmäfsig unter Erwärmen. Da es vorteilhaft ist die Einwirkung etwas zu mildern, taucht man das Gefäfs in kaltes Wasser und fährt dann mit dem Zusatz der Natronlauge fort, bis die alkalische Reaktion dauernd bestehen bleibt. 12 Stunden später giefst man das Reaktionsgemisch in Wasser, wonach die Masse in kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das Produkt setzt sich aus zwei Körpern zusammen, deren Trennung durch mehrmalige Krystallisation aus absolutem Alkohol gelingt. Es bilden sich

Cinnamenylvinylmethylketon:

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH_3$$

und Dicinnamenylvinylketon:

$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5.$$

EINHORN und GEHRENBECK[4] lösten 5 g *p*-Nitrobenzaldehyd in der Siedehitze in 80 g absolutem Alkohol, gaben 15 ccm Wasser zu und kühlten ab, bis sich die Flüssigkeit trübte. Nach nunmehriger Zugabe von 10 g Aceton liefsen sie 2%ige Natronlauge so lange zutropfen, bis die alkalische Reaktion 5 Minuten bestehen blieb. Auf die Art kamen sie zu den den vorhergehenden entsprechenden Produkten.

FRIEDLÄNDER[5] fand, dafs seine Methode der Chinolin-

---

[1] *B.* 20. 3386. — [2] *B.* 23. *R.* 13. — [3] *B.* 18. 2320. —
[4] *Ann.* 253. 353. — [5] *B.* 15. 2574.

winnung, die darauf beruht, daſs er eine wässerige ver-
nnte Lösung von Orthoamidobenzaldehyd mit wenig
etaldehyd und ein paar Tropfen Natronlauge versetzt
d hernach das gebildete Chinolin durch Übersättigen
t Alkali frei macht, von fast allgemeiner Anwendbarkeit
,[1] um zu im Pyridinkern substituierten Chinolinderi-
ten zu kommen:

$$\begin{array}{c}\text{CH}\\ \text{CH}\diagup\diagdown\text{COH}\\ |\quad\quad|\\ \text{CH}\diagdown\diagup\text{CNH}_2\\ \text{CH}\end{array} + \begin{array}{c}\text{CH}_2.\text{B}\\ |\\ \text{CO.A}\end{array} = \begin{array}{c}\text{CH}\quad\text{CH}\\ \text{CH}\diagup\diagdown\text{C}\diagup\diagdown\text{C.B}\\ |\quad\quad\|\quad\quad|\\ \text{CH}\diagdown\diagup\text{C}\diagdown\diagup\text{C.A}\\ \text{CH}\quad\text{N}\end{array} + 2H_2O.$$

Amidobenzaldehyd — beliebig substituierter Acetaldehyd — Chinolinderivat

Als solchen substituierten Aldehyd kann man z. B. en Acetessigester auffassen, wenn man ihn

$$\begin{array}{l}CH_2.CO_2C_2H_5\\ |\\ CO.CH_3\end{array}$$

hreibt, uud versetzt man in der That eine wässerige **ösung** von Orthoamidobenzaldehyd mit einer alkalischen **ösung** von Acetessigester, so scheiden sich schon nach **urzer** Zeit Krystalle von α-Methylchinolin-β-karbonsäure-**thylester** aus.

V. MEYER[2] kondensierte Benzylcyanid mit Jodmethyl, achdem Natriumäthylat schlechte Aubeuten gegeben atte, durch Anwendung von **festem Ätznatron**. Äqui-alente Mengen von Benzylcyanid und festem Ätznatron, relches unmittelbar vorher geschmolzen und in einem eiſsem Mörser mit heiſsem Pistill gepulvert war, wurden nit Jodmethyl versetzt und gelinde erwärmt. Unter Aufsieden tritt Reaktion ein, welche durch kurze Erwärmung auf dem Wasserbade vollendet wird. Im Reaktionsgemisch findet sich neben unverändertem Benzylcyanid das homologe Methylbenzylcyanid.

Oxalsäure im entwässerten Zustande haben für Kondensationszwecke zuerst GIRARD und DE LAIRE[3] verwendet, indem sie mit ihrer Hülfe zum Diphenylaminblau aus Diphenylamin kamen. Bei dieser Reaktion

---

[1] *B.* 16. 1833. — [2] *B.* 17. 1078. — [3] *J. B.* 1867. 963.

speziell tritt allerdings zugleich Zerfall der Säure ein. Die trockene Oxalsäure diente auch ANSCHÜTZ[1] zur Gewinnung von Tetramethyldiamidotriphenylmethan, indem er eine Lösung von 5 g Benzaldehyd in 11.5 g Dimethylanilin, der 7.5 g entwässerte gepulverte Oxalsäure zugesetzt wurden, 2 Stunden auf 110° unter beständigem Rühren erhitzte. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

$$2C_6H_5.N{<}^{CH_3}_{CH_3} + OHC.C_6H_5 = {}^{H_5C_6}_{H}{>}C{<}^{C_6H_4.N{<}^{CH_3}_{CH_3}}_{C_6H_4.N{<}^{CH_3}_{CH_3}} + H_2O.$$

Dimethylanilin — Benzaldehyd — Tetramethyldiamidotriphenylmethan

FISCHER[2] hat dann mitgeteilt, daſs es eine den Technikern seit Entdeckung des Malachitgrüns, dem Oxydationsprodukt des Tetramethyldiamidotriphenilmethans, bekannte Thatsache ist, daſs so elegant die Kondensation des Benzaldehyds und Dimethylanilins mittelst Chlorzink (siehe weiterhin) verläuft, der Prozeſs mit Diäthylanilin bei Anwendung dieses Mittels bei weitem nicht so glatt ist; ja, es ist sogar schwierig, das Tetraäthyldiamidotriphenylmethan, wenn bei seiner Gewinnung Chlorzink zur Verwendung kommt, überhaupt krystallisiert zu erhalten. Zur Herstellung der Malachitgrünleukobase hatte man ebenfalls seit langem andere Kondensationsmittel verwendet, und die von ANSCHÜTZ zuerst im Laboratorium benutzte Oxalsäure war für diesen Zweck schon seit Jahren im Groſsbetrieb (der ja vieles geheim hält) eingeführt.

Substitutionen im Benzolkern sind der Kondensation mit diesem Agens nicht hinderlich. So liefert mehrstündiges Erwärmen eines Gemenges von 1 Teil *o*-Nitrobenzaldehyd mit 3—4 Teilen Diäthylanilin nebst $1^1/_2$ Teilen Oxalsäure auf dem Wasserbade reichliche Ausbeute an *o*-Nitrophenyltetraäthylparaamidodiphenylmethan.

7 g Resorcin[3], 5 g Phtalsäureanhydrid und 3.5 g Oxalsäure gaben nach 10stündigem Erhitzen 2.3 g Fluorescein.

---

[1] *B.* 17. 1078. — [2] *B.* 17. 1893. — [3] *B.* 17. 1079.

KAESWURM[1] kondensierte auf dieselbe Art Parachlorbenzaldehyd mit Diäthylanilin, und ebenso Paranitrobenzaldehyd. Bei letzterem verlief die Reaktion besonders glatt und wird fast die theoretische Ausbeute an dem zu erwartenden Tetraäthyldiamidodiphenylparanitrophenylmethan erhalten:

$$C_6H_4<^{NO_2}_{CHO} + 2C_6H_5N(C_2H_5)_2 = C_6H_4<^{NO_2}_{CH<^{C_6H_4N(C_2H_5)_2}_{C_6H_4N(C_2H_5)_2}} + H_2O.$$

NENCKI[2] erhält die Leukobase des Malachitgrüns so, daſs er 40 g Benzaldehyd und 100 g Dimethylanilin mit 40 g 93%igem Alkohol in einem Kolben von 2 l Inhalt, der mit einem Rückfluſskühler verbunden ist, erwärmt. Durch eine zweite Durchbohrung des Stopfens führt ein Scheidetrichter, aus dem langsam 65 g **Phosphoroxychlorid** zu der erwärmten Lösung flieſsen. Nachdem dessen Zugabe beendigt ist, erwärmt man noch eine halbe Stunde, dann wird die so erhaltene Flüssigkeit in warmem Wasser gelöst und filtriert. Nach Zusatz der nötigen Menge Alkali fällt das Leukomalachitgrün als bald krystallinisch werdendes Öl in fast theoretischer Menge aus.

Im groſsen verfährt man folgendermaſsen:[3] Eine Mischung von 20 Teilen Benzanilid z. B. und 40 Teilen Dimethylanilin wird mit 20 Teilen Phosphoroxychlorid versetzt und unter stetem Umrühren langsam auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Sobald sich dabei durch rascheres Steigen des Thermometers Selbsterwärmung zu erkennen giebt, wird die Wärmezufuhr unterbrochen, eventuell gekühlt, überhaupt der Gang so geleitet, daſs das Thermometer während der Reaktion nicht über 120° steigt.

Beginnt die Selbsterwärmung nachzulassen, so erhitzt man wiederum 1 bis 2 Stunden auf dem Wasserbade. Die Masse hat nach dieser Zeit Sirupkonsistenz und enthält das Kondensationsprodukt.

Nach FRIEDLÄNDER[4] ist der Verlauf der Reaktion der, daſs sich durch die Kondensation des intermediär

---

[1] *B.* 19. 744. — [2] *M. Ch.* 9. 1148.
[3] *D. R.-P.* 41751, siehe auch *D. R.-P.* 27789.
[4] *Farbenfabrikation* 47.

entstehenden Benzanilidchlorids und der tertiären Base Imidoderivate monosubstituierter Benzophenone bilden:

$$C_6H_5CCl_2NH_5C_6 + C_6H_5N(CH_3)_2 = \frac{C_6H_5}{N(CH_3)_2C_6H_4}\!\!>C:NC_6H_5 + 2HCl.$$

Auch für innere Kondensationen ist es verwendbar.[1]

Die stark wasserentziehende Kraft des **Phosphorsäureanhydrids** läfst in diesem mit Recht ein brauchbares Kondensationsmittel vermuten. Versetzt man nach Kollarits und Merz[2] eine Mischung von Benzoesäure und Benzol mit Phosphorsäureanhydrid, so erhält man, wie erwartet, Diphenylketon:

$$C_6H_6 + C_6H_5COOH = C_6H_5.CO.C_6H_5 + H_2O,$$

und ebenso verhalten sich die Sulfosäuren. Erhitzt man z. B. nach Michael und Adair[3] p-Toluolsulfosäure mit Benzol und Phosphorsäureanhydrid im Einschlufsrohr auf 150—170°, so kommt man in allerdings nicht sehr befriedigender Ausbeute nach der Gleichung

$$C_6H_4.CH_3.SO_2OH + C_6H_6 = C_6H_4.CH_3.SO_2.C_6H_5 + H_2O$$

zum Phenyltolylsulfon.

Übergiefst man nach Hemilian[4] P_2O_5 mit einer Lösung von Benzhydrol in reinem Benzol und erhitzt das Gemisch 4 Stunden im Einschlufsrohr (Kochen am Rückflufskühler liefert schlechte Ausbeute), wäscht aus dem Reaktionsgemisch die Phosphorsäure aus und destilliert, so erhält man ca. 50% vom angewandten Benzhydrol an Triphenylmethan:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH.OH + C_6H_6 = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>CH + H_2O.$$

Als er an Stelle des Benzhydrols Fluorenalkohol[5] nahm, kam er zum Diphenylenphenylmethan:

$$\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CHOH + C_6H_6 = \begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH.C_6H_5 + H_2O.$$

Die Phosphorsäure ist auch für intramolekulare Wasserentziehung verwendbar. So führt sie ja die Amide in Nitrile über

$$R.CO.NH_2 = R.CN + H_2O,$$

[1] *B.* 20. 2863. — [2] *B.* 6. 537. — [3] *B.* 11. 116.
[4] *B.* 7. 1204 — [5] *B.* 11. 202.

d KNORR[1] erhielt mit ihr aus dem Diacetbernstein-
ıreester den Karbopyrotritarsäureester, in welchem eine
ıgförmige Bindung der Atome statthat, da die Unter-
chung gezeigt hat, daſs die Säure Dimethylfurfuran-
karbonsäure ist. Die Phosphorsäure war als konzentrierte
ösung zur Verwendung gekommen.

Von FRANKLAND und DUPPA[2] wurde bereits gefunden,
aſs das **Phosphortrichlorid** sich für intramolekulare
Vasserentziehung eignet. SEMLJANITZIN und SAYTZEFF[3]
rachten 2 Mol. PCl_3 in eine Retorte, gaben all-
ıählich 3 Mol. β-Oxyisobutylameisensäureäthylester zu
nd erwärmten auf dem Wasserbade bis zum Auf-
ören der Salzsäureentwickelung. Nach Zugabe von
Vasser schwamm der entstandene Dimethylakrylsäureester
ls ölige Schicht oben auf:

$$(CH_3)_2 : COH.CH_2.COOH = (CH_3)_2 : C : CH.COOH + H_2O.$$

Auch in der Technik[4] wird es verwendet. So werden
0 Teile fein gepulvertes und trockenes Tetramethyl-
iamidobenzophenon in 20 Teilen Dimethylanilin heiſs
elöst und in die kalt gerührte Mischung 6 Teile
'hosphorchlorür eingetragen. Sofort tritt Reaktion ein.
)ie Mischung wird blau und dünnflüssig. Nach kurzer Zeit
eginnt eine schnell fortschreitende Krystallisation in der
lasse, und unter lebhafter Wärmeentwickelung, die durch
ıbkühlung zu mäſsigen ist, erstarrt das Ganze. Wird
ach mehrstündigem Stehen das Produkt in heiſsem
Vasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und
as überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfstrom
bdestilliert, so findet sich die Farbbase nunmehr im
lückstande.

Die **Salzsäure**, das für Esterbildung am meisten ver-
vendete Kondensationsmittel, ist als wasserentziehendes
Mittel für sonstige Zwecke wohl zuerst von CHIOZZA
im Jahre 1856 erfolgreich gebraucht worden. Er leitete
in eine Mischung von Aldehyd und Benzaldehyd Chlor-
wasserstoffsäure bis zur Sättigung, beobachtete die Trübung

[1] *B.* 17. 2863. — [2] *Ann.* 136. 16. — [3] *Ann.* 197. 73. —
[4] *D. R. P.* 27 789.

der Flüssigkeit durch Abscheidung von Wassertröpfchen und konnte den gebildeten Zimmtaldehyd gewinnen:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CHO = C_6H_5.CH:CH.CHO + H_2O,$$

eine Kondensationsmethode, welche noch heute vielfach in dieser Form verwendet wird.

Will man die Menge des abgeschiedenen Wassers bestimmen, welches schließlich nach längerem Stehen sich auf den Flüssigkeiten abzusetzen pflegt, so füllt man das betreffende Gemisch in eine Bürette.

Claisen[1] kam zum Acetäthylidenessigester

$$CH_3.CHO + CH_3.CO.CH_2.COO.C_2H_5 = {CH_3.CH \atop CH_3.CO} \!\!>\! C.COO.C_2H_5 + H_2O,$$

als er in ein mit einer Kältemischung gekühltes Gemenge von 1 Teil Aldehyd und 3 Teilen Acetessigester salzsaures Gas bis zur Sättigung einleitete. Die Gewichtszunahme betrug schließlich 43%. Nach 24 Stunden goß er die Flüssigkeit auf Eiswasser. Das abgeschiedene Öl wurde noch einige Male mit Wasser dann mit Sodalösung gewaschen und schließlich durch Chlorcalcium entwässert. Bei der Destillation entweicht erst viel durch Addition festgehaltene Salzsäure; hernach erhält man 70—80% des bei 210° siedenden Kondensationsproduktes.

Auch die Beyersche[2] Synthese alkylierter Chinoline beruht auf der Kondensation primärer aromatischer Amine mit ungesättigten Ketonen oder mit Gemischen von Ketonen und Aldehyden mittelst Salzsäure. Das α-γ-Dimethylchinolin,[3] speziell

```
        CH   C.CH3
      /    \C/    \
   HC       |      CH
   HC       |      C.CH3,
      \    /C\    /
        CH    N
```

erhielt er nach folgendem Verfahren: In das der Gleichung

$$CH_3.CHO + CH_3.CO.CH_3 = CH_3.CH:CH.CO.CH_3 + H_2O$$

entsprechende Gemisch von Paraldehyd und Aceton (von letzterem wird ein kleiner Überschuß angewandt) leitete er trockenes Salzsäuregas unter Abkühlen bis zur

[1] *Ann.* 218. 172. — [2] *B.* 20. 1767. — [3] *J. pr. Ch.* 141. 401.

ttigung ein und liefs das Gemisch einen oder zwei ıge stehen. Alsdann gofs er es allmählich zu einer ösung von Anilin in dem doppelten Gewicht konntrierter Salzsäure. Das Gewicht des Anilins wählt man , dafs im Verhältnis zur Gleichung (siehe weiterhin) n mäfsiger Überschufs des Aldehyd-Acetongemisches orhanden ist. Alsdann erwärmt man das Gemenge ıehrere Stunden auf dem Wasserbade. Gewöhnlich randte BEYER 120 g Paraldehyd auf 200 g Aceton, 00 g Anilin und 400 g konzentrierte Salzsäure an. Die ıusbeute an Base ist eine gute. Man erhält sie wohl ach der Gleichung

$$H_3.CHO + CH_3.CO.CH_3 + C_6H_5NH_2 = C_{11}H_{11}N + 2H_2O + 2H.$$

Zu ihrer Abscheidung destilliert man erst im Dampftrom zur Entfernung fremder flüchtiger Produkte. Hierauf werden nach Zugabe von Natronlauge bis zur ılkalischen Reaktion in gleicher Weise die basischen Produkte übergetrieben. Die Basen löst man in Alkohol, ınd nach Zugabe von alkoholischer Pikrinsäurelösung ällt nunmehr pikrinsaures Dimethylchinolin aus, welches ıit Alkohol gewaschen wird. Indem man es durch Natronıuge zerlegt und wiederum die freie Base mit Wasserampf übertreibt, erhält man letztere in reinem Zustande.

DOEBNER und MILLER[1] fanden, dafs, wenn man ein Gemisch von 1½ Teilen Paraldehyd, 1 Teil Anilin und Teilen roher Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, an in entsprechender Weise zu Chinolinderivaten kommt, ıd die Chinaldinbildung schon nach einigen Stunden ɔllendet ist:

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} + \underset{\text{Aldehyd}}{2C_2H_4O} = \underset{\text{Chinaldin}}{C_{10}H_9N\ (\text{Strukturformel: } HC{:}CH{-}C{:}C{\cdot}H\ \text{Ring mit } C.CH_3,\ N)} + 2H_2O + H_2.$$

Der nach der Gleichung in statu nascendi vorhandene Wasserstoff wirkt sofort hydrierend auf einen Teil des Chinaldins.

[1] *B.* 16. 2465.

Auch eine der Darstellungen des Schlafmittels Sulfonal beruht auf der Kondensation von Aceton und Merkaptan mittelst Salzsäure zu Mercaptol, das bei der Oxydation Sulfonal liefert.

Hat man feste Körper mit Salzsäure zu kondensieren, so löst man sie etwa in Alkohol, falls er ohne Wirkung bei der Reaktion, oder besser in Eisessig. Es ist nicht immer nötig, salzsaures Gas einzuleiten, häufig genügt auch schon der Zusatz weniger Tropfen wässeriger Säure.

CLAISEN [1] löste z. B. 7 Teile β-Naphtol und 3 Teile Paraldehyd in 15 Teilen Eisessig, fügte ein Teil rauchender Salzsäure zu und erwärmte auf dem Wasserbade. Nach wenigen Minuten scheidet sich ein Öl ab, welches bald zu Krystallen von Äthylidenglykol-β-dinaphtyläther erstarrt:

$$2C_{10}H_7.OH + CH_3.CHO = \begin{matrix}C_{10}H_7O\\C_{10}H_7O\end{matrix}\!\!>HC.CH_3 + H_2O.$$

CARO [2] fand, daſs die Hexaoxydiphenylmethandicarbonsäure auffallend leicht erhalten wird, wenn man 2 Mol. Gallussäure (Trioxybenzoesäure) und 1 Mol. Formaldehyd mit der 15fachen Menge verdünnter Salzsäure (1:5) auf dem Wasserbade kocht, bis sie sich als weiſses Pulver abgeschieden hat.

$$2C_6H_2(OH)_3COOH + CH_2O = H_2O + CH_2<\begin{matrix}C_6H.(OH)_3.COOH\\C_6H.(OH)_3.COOH.\end{matrix}$$

Auch in der Pyrrolreihe vollziehen sich diese Kondensationen. So teilt BAEYER [3] mit, daſs, wenn man einen Teil Pyrrol in 10 Teilen reinem Aceton löst und einen Tropfen Salzsäure zufügt, die Flüssigkeit sich färbt und nach einigen Minuten ins Sieden kommt. Kühlt man jetzt rasch ab, so scheiden sich bald nach der Gleichung

$$2C_3H_6O + 2C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2H_2O + H_2$$

Krystalle des Körpers $C_{14}H_{16}N_2$ ab.

Nach DIANIN [4] kondensieren sich die Ketone der Fettreihe in Gegenwart von rauchender Salzsäure leicht mit Phenol unter Bildung von zweiatomigen Phenolen.

---

[1] *Ann.* 237. 271. — [2] *B.* 25. 946. — [3] *B.* 19. 2184.
[4] *B.* 25 R. 334.

ie günstigste Temperatur für diese Reaktion liegt zwischen 0—60°. Je gröfser die Menge der zugesetzten Salzäure, und je geringer das Molekulargewicht des anewandten Ketons ist, desto rascher verläuft die Kondenation, doch darf der Säurezusatz ein gewisses Maximum nicht übersteigen. Als geeignetster Weg zur Darstellung les Dimethylparadiphenolmethans erwies es sich ein Gemisch von 220 g Aceton, 1600 g Phenol und 1800 ccm Eisessig mit 600 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zu versetzen und das Ganze verschlossen bei 40—50° stehen zu lassen. Nach 24 Stunden kühlt man ab, sammelt die sich ausscheidenden Krystalle, läfst das Filtrat wiederum bei 40—50° stehen u. s. f.

Erhitzt man das Gemenge 2 Tage im Einschlufsrohr auf 80—90°, so ist schon in dieser Zeit die Umsetzung völlig beendet.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CO + 2C_6H_5.OH = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{matrix} + H_2O.$$

Bei folgendem Verfahren[1] gelangt Alkohol zur Verwendung: 5 Teile Tetramethyldiamidobenzhydrol werden in 3,5 Teilen Salzsäure von 1,18 spez. Gew. und 20 Teilen Alkohol gelöst. Dann wird die Lösung unter Zusatz von 5 Teilen Dibenzanilin einige Stunden auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Hydrolbase erhitzt, mit Wasser verdünnt, filtriert und aus dem Filtrat die Leukobase durch Natronlauge abgeschieden.

Auch für innere Kondensationen ist die Salzsäure recht geeignet. Leitet man nach ENGLER und BERTHOLD[2] trockene Salzsäure in Acetophenon, so wird sie stark absorbiert. Nach mehrtägigem Stehen in lauwarmer Temperatur scheiden sich reichlich Krystalle von Triphenylbenzol aus. Erneutes Einleiten von Salzsäure in die Mutterlauge führt wiederum zu ihrer Ausscheidung, auf welchem Wege man ca. 60 % des Ausgangsmaterials ins Kondensationsprodukt umwandeln kann.

$$3(C_6H_5.CO.CH_3) = C_{24}H_{18} + 3H_2O.$$

---

[1] *D. R.-P.* 27032. — [2] *B.* 7. 1123.

Würtz[1] erhielt bekanntlich — zu der Arbeit durch theoretische Spekulationen Baeyers[2] „*Über die Bedeutung der Wasserentziehung für das Pflanzenleben*" veranlaſst — durch Einwirkung von Salzsäure auf Acetaldehyd Aldol; Formaldehyd[3] CH_2O kondensiert sich, wie er fand, aber nicht auf diesem Wege. Dessen Kondensation auf sechsfache zu $C_6H_{12}O_6$ zur Formose,[4] welche theoretisch so sehr interessant ist, weil diese doch als Kohlehydrat in die Zuckergruppe fällt, gelangt erst Löw[5] vermittelst Kalkmilch. (Siehe Seite 293.)[6]

Auch **Schwefel** ist im stande, unter Fortnahme von Wasserstoff Kondensationen zu bewirken. So erhielt Ziegler,[7] als er 20 g Diphenylmethan mit 8 g Schwefel im Ölbade auf 240—250° erwärmte, Tetraphenyläthylen.

$$2 \cdot \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5} > CH_2 + 2S = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5} > C : C < \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5} + 2H_2S.$$

Ob man die Reste verschiedener Körper auf diesem Wege aneinanderhängen kann, ist wohl eine noch offene Frage.

Die wasserentziehende Kraft der **Schwefelsäure** läſst sie als sehr verwendbares Kondensationsmittel erscheinen, und wird sie auch häufig als solches gebraucht.

Baeyer[8] brachte ein Gemisch von 2 Mol. Benzol und 1 Mol. Chloral mit dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure zusammen. Allmählich erwärmt sich die Masse beim Umschütteln, weshalb man kühlt. Darauf gieſst man die oben schwimmende, blau gefärbte Schicht ab und schüttelt von neuem mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure, bis alles zu einem Krystallbrei wird, welchen man mit Wasser wäscht und durch Umkrystallisieren reinigt. Ausbeute an Trichlordiphenyläthan quantitativ.

$$CCl_3.CHO + 2C_6H_6 = C_6H_5.CH < \genfrac{}{}{0pt}{}{C.Cl_3}{C_6H_5} + H_2O.$$

Versetzt man eine Mischung von 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. Thymol und 10 ccm Schwefel-

[1] *J. B.* 1872. 449. — [2] *B.* 3. 68. — [3] *B. Par.* 31. 434.
[4] *B.* 23. 2126. — [5] *J. pr. Ch.* 141. 327.
[6] Ausführlicheres über die Zuckersynthesen findet sich u. a. in des Verfassers „*Moderne Chemie*", 12 Vorträge, vor Ärzten gehalten. Hamburg. Leopold Voss. 1891. Seite 96—107.
[7] *B.* 21. 780. — [8] *B.* 5. 1098.

ure (aus 4 Volumen Säure und 1 Volumen Wasser be- itet), indem man die ersten 5 ccm tropfenweise und ich einigem Erkalten die anderen 5 ccm unter Um- hütteln zufügt, so erstarrt das Ganze zu Krystallen von ithymolphenylmethan:

$$C_6H_5.COH + 2C_{10}H_{14}O = C_6H_5.CH(C_{10}H_{13}O)_2 + H_2O.$$

usbeute 68 statt 73 g.

BÖTTINGER[1] kam zur α-Diphenylpropionsäure, als er das zehnfache Volumen auf —10° abgekühlter konzen- rierter Schwefelsäure Brenztraubensäure vorsichtig ein- röpfelte, so dafs die Temperatur nicht über 0° stieg, lann Benzol zugab und umschüttelte. Das Benzol gefriert lurch die kalte Säure. Nimmt man hierauf das Gefäfs us der Kältemischung, so ist die Reaktion unter Um- chütteln bald beendigt, bevor die Temperatur der Flüssig- eit noch +10° erreicht. Oberhalb dieser tritt tiefer reifende Zersetzung ein.

JÄGER[2] löste in 1 Mol. Chloral 2 Mol. Thymol uf, und brachte unter guter Kühlung und Umrühren twa die 4- bis 5fache Menge Schwefelsäure, die mit inem Drittel ihres Volumens Eisessig verdünnt war, zu. Allmählich schied sich das Dithymyltrichloräthan als weiche Masse ab, die im Wasser körnig wurde.

$$CCl_3.CHO + 2C_{10}H_{13}OH = CCl_3.CH{<}{C_{10}H_{12}OH \atop C_{10}H_{12}OH} + H_2O.$$

Die Benutzung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisessig scheint oft empfehlenswert. So mischte KÖNIGS[3] 40 g Dihydronaphtalin mit 28 g Phenol, 40 ccm reiner Schwefelsäure und 40 ccm Eisessig unter Abkühlen, und liefs unter häufigem Umschütteln das Gemisch 24 Stunden stehen. Da hierbei die Produkte zugleich Gelegenheit hatten, sich zu acetylieren, so mufsten die Acetylgruppen hernach durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali wieder abgespalten werden. Überhaupt ist die Reinigung des in einer Menge von 70% durch ein- fache Addition entstandenen Tetrahydronaphtylphenols $C_{10}H_{11}.C_6H_4.OH$ eine recht umständliche.

---

[1] *B.* 14. 1595. — [2] *B.* 7. 1197. — [3] *B.* 24. 180.

Im Anschluſs an diese Methode verfuhren LIEBERMANN und HARTMANN[1] so, daſs sie 10 g fein gepulverte Allozimmtsäure in 10 g Phenol und 5 ccm Eisessig lösten und unter Kühlung 10 ccm Schwefelsäure mit 5 ccm Eisessig verdünnt hinzugaben. Es bildeten sich 2 Derivate: Oxydiphenylpropionsäure und wahrscheinlich Phenylhydrokumarin.

Auch zu inneren Kondensationen ist die Schwefelsäure verwendbar. So entsteht nach MILLER und ROHDE[2] zufolge der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\\C(COOH)\end{cases}>C<\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH_2\\C:O\end{cases}>C<\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

aus α-Phenylhydrozimmtsäure Phenylhydrindon. Je 10 g der getrockneten und pulverisierten Säure wurden in 80 g konzentrierte Schwefelsäure von 140° eingetragen, einige Augenblicke — bis zur Lösung — damit geschüttelt und dann die braune schäumende Flüssigkeit auf Eis gegossen, dessen Menge das Dreifache der verwendeten Schwefelsäure betrug. Aus der resultierenden milchigen Flüssigkeit scheidet sich allmählich das Phenylhydrindon in weiſsen krystallinischen Flocken ab.

Bei solchen inneren Kondensationen setzen manche Phosphorsäure[3] oder rauchende Schwefelsäure zu.

Auf diesem Wege kann man auch zur Aurintrikarbonsäure[4] kommen, indem man 3 Mol. Salicylsäure mit 1 Mol. Mol. Methylalkohol (Formaldehyd, Methylal) in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure und Natriumnitrit — nach der Gleichung

$$3C_6H_4.OH.COOH + CH_3.OH + O_3 = C\begin{cases}C_6H_3.OH.COOH\\C_6H_3.OH.COOH\\C_6H_3.COOH\\O\end{cases} + 4H_2O$$

---

[1] *B.* 24. 2582. — [2] *B.* 25. 2095. — [3] *Ann.* 234. 241.
[4] *D. R.-P.* 49970 und *B.* 25. 939.

feinander zur Einwirkung bringt, wobei mit der Konden-
ion gleichzeitig eine Oxydation vor sich geht.

Die Ansichten werden darüber geteilt sein, ob man e SKRAUPsche Chinolinsynthese als eine mit Oxydation ırbundene Kondensation auffassen kann; immerhin kann eselbe hier ihrer Wichtigkeit halber nicht übergangen erden.

Der Kolorist PRUD'HOMME [1] teilte 1877 mit, dafs Nitro-izarin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure nen blauen Farbstoff gäbe. GRÄBE äufserte sich dann elegentlich einer Untersuchung dieses Alizarinblaus, elches inzwischen BRUNK nach einem technisch verwert-aren Verfahren durch Einwirkung eines Gemisches von lycerin und Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf lizarin und Nitroalizarin erhalten hatte, dahin, dafs ach seinen Untersuchungen das Glycerin beim Erhitzen ait Nitroalizarin und Schwefelsäure nicht nur reduzierend [2] rirke, sondern gleichzeitig eine höchst wunderbare Syn-hese veranlasse, die sich durch die Gleichung

$$\underset{\text{Nitroalizarin}}{C_{14}H_7O_4(NO_2)} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2$$

usdrücken lasse, und dafs der Körper $C_{17}H_9NO_4$ chinolin-rtiger Natur sei, da er bei der Destillation mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff, sondern Anthrachinolin liefere. SKRAUP [3] sah sich dadurch veranlafst, die kondensierende Wirkung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Glycerin auf Nitrobenzol zu untersuchen, welchem er Anilin zufügte, um dem frei werdenden Sauerstoffe etwas leicht Oxydierbares darzubieten, das zugleich seiner-seits dabei in Chinolin übergehen konnte, $C_6H_7N + C_3H_8O_3 = C_9H_7N + 3H_2O + H_2$, und kam auf diese Art nach der Gleichung $2C_3H_8O_3 + C_6H_5NO_2 + C_6H_5NH_2 = 2C_9H_7N + 7H_2O + O$ wirklich zum Chinolin. Man mischt 144 Teile Nitrobenzol mit 216 Teilen Anilin, 600 Teilen Glycerin (spez. Gew. 1,24) und 600 Teilen Vitriolöl.[4] Anfangs wird vorsichtig erhitzt, dann das

[1] *B.* 11. 522. — [2] *B.* 11. 1646. — [3] *M. Ch.* 2. 141.
[4] *Amerik. Pat.* 241738.

Erhitzen noch einige Stunden am Kühler fortgesetzt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, das Nitrobenzol im Wasserdampfstrom abdestilliert, zum Rückstand Natronlauge gegeben und das hierdurch frei gemachte Chinolin ebenfalls mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die Ausbeute beträgt etwa 70% der Theorie.

Da sich bei dieser Synthese Anilin und Nitrobenzol durch Homologe und Isologe ersetzen lassen, ist dadurch die Möglichkeit, die verschiedenartigsten Chinolinderivate zu gewinnen, gegeben. Ob auch der Ersatz durch Isidiome[1] möglich ist, scheint bisher nicht untersucht zu sein.

Auch kann hier nicht das merkwürdige Verhalten mancher Körper übergangen werden, beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure **die Elemente des Wassers aufzunehmen**. So gehen die Nitrile durch dieselbe in Amide über. TIEMANN und STEPHAN[2] trugen z. B. α-Anilidopropionitril in Schwefelsäure mit der Vorsicht ein, daſs sich die Flüssigkeit nicht erheblich erwärmte. Nach genügendem Stehen verdünnten sie das Reaktionsgemisch mit Wasser, wobei kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr ausfiel. Durch Ammoniak schieden sie darauf das entstandene Amid ab.

$$CH_3.CH(NHC_6H_5).CN + H_2O = CH_3.CH(NHC_6H_5).CONH_2.$$

Und als BAEYER[3] Propiolsäureester in englischer Schwefelsäure löste und nach einigem Stehen die Flüssigkeit auf Eis goſs, schied sich ein Öl ab, welches sich nach dem Reinigen als Benzoylessigester erwies.

$$\underset{\text{Propiolsäureester}}{C_6H_5C \vdots C.CO_2C_2H_5} + H_2O = \underset{\text{Benzoylessigester}}{C_6H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5}.$$

Phenylacetylen, Paranitrophenylpropiolsäure und Amidophenylacetylen verhielten sich gegen die konzentrierte Säure ebenso.[4]

---

[1] *B.* 25. 2394. — [2] *B.* 15. 2035. — [3] *B.* 15. 2705.

[4] Auch teilt FOSSEK (*M. Ch.* 4. 662.) mit, daſs krystallisierter Triisobutyraldehyd auf dem Wasserbade am Rückfluſskühler, nach Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure geschmolzen, nach einstündigem Erhitzen wieder in die bei 63° siedende einfache Modifikation den Isobutyraldehyd zurückverwandelt ist, und schon WEIDENBUSCH (*Ann.* 66. 157.) fand ein gleiches Verhalten beim Paraldehyd.

Auch FLAWITZKI und KRYLOW[1] erhielten beim Schütteln n Isopropylacetylen $(CH_3)_2 : CH . C : CH$ mit Schwefelure vom spez. Gew. 1.64 Methylisopropylketon $(CH_3)_2 : H . CO . CH_3$.

Silber vermag in fein verteiltem Zustande aus manchen alogenisierten Verbindungen das Halogen herauszunehmen nd die so entstehenden Reste mit einander zur Verinigung zu bringen.

Die Verwendung des **Zinks** als kondensierenden Mittels ührt von FRANKLAND und DUPPA[2] her. Sie hatten uerst Zinkäthyl auf Oxalester wirken lassen, fanden ber dann, daſs man dasselbe erreicht, wenn man Zink md Jodäthyl auf den Ester wirken läſst. So mischten ie 2 Mol. Jodmethyl mit 1 Mol. oxalsaurem Methyl md mit einem Überschuſs von amalgamiertem, granuiertem Zink, erhitzten das Gemisch am Rückfluſskühler, on dem eine Rohrleitung in Quecksilber tauchte (siehe Seite 23) 24 Stunden anfangs auf 70°, dann auf 100°, md kamen so zum Dimethyloxalsäureester. Spätere[3] Untersuchungen zeigten, daſs es besser für die Ausbeute st, das Gemisch ohne Erwärmen etwa 4 Tage stehen zu assen.

Die Methode ist allgemeiner Verwendung fähig. So rhielt SAYTZEFF,[4] als er auf 1 Mol. Ameisensäureester inen Überschuſs (4 Mol.) Äthyljodid und auſser einer eringen Quantität Zinknatrium so viel trockenes, feinörniges Zink, daſs es die Flüssigkeit eben überragte, inwirken lieſs, nach Erwärmen am Rückfluſskühler und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser den erarteten sekundären Amylalkohol, das Diäthylkarbinol

$$HCOOC_2H_5 + 2C_2H_5J + H_2O + 2Zn$$
$$= HO.C \begin{cases} H \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases} + C_2H_5OH + ZnJ_2 + ZnO.$$

Durch Vermittelung des Zinks werden also bei diesen Reaktionen die beiden Sauerstoffvalenzen der Karboxylgruppe durch 2 Alkylgruppen ersetzt.

---

[1] *C.* 1878. 262. — [2] *Ann.* 133. 80. — [3] *Ann.* 135. 25.
[4] *Ann.* 175. 363.

Hofmanns[1] Untersuchungen ergeben, daſs auch Jodallyl sich zu solchen Umsetzungen eignet.

Daimler[2] verwendet schwach amalgamiertes Zink. Dieses erhält man etwa durch Eintauchen des gekörnten Metalls in eine verdünnte wässerige Lösung von Quecksilberchlorid, Abwaschen und Trocknen.

Kegel[3] empfiehlt bei der Darstellung von Naphtylketonen aus Naphtalin und Benzoylchlorid, das 1½fache der theoretischen Menge vom Naphtalin zu nehmen und zur Vermeidung einer allzu heftigen Einwirkung nur einen kleinen Zinkstreifen in die erhitzte Flüssigkeit tauchen zu lassen. Es bilden sich bei der Reaktion zwei Ketone.

Als Zincke[4] 100 g Benzylchlorid und 72 g Toluol mit Zink kochte, bekam er 32 g Destillat und 90 g Rückstand. Die Reaktion war nach der Gleichung

$$C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_5.CH_3 = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3 + HCl$$

verlaufen.

Auf die groſse Verwendbarkeit des **Zinkchlorids** bei Kondensationen hat O. Fischer[5] zuerst mit der Bemerkung hingewiesen, daſs seine Wirkung geradezu überraschend sei und einigermaſsen an die des Aluminiumchlorids erinnere. Für Chlorzinkschmelzen sollen sich kupferne Schalen sehr eignen.

Er verwendet das Chlorzink stets in fein gepulverter Form und möglichst trocken, da der günstige Verlauf der Reaktionen wesentlich von seiner guten Beschaffenheit abhängt, namentlich muſs es von basisch kohlensaurem Zink frei sein, das im Handelsprodukt zuweilen in beträchtlicher Menge enthalten ist. Nach Merz und Müller[6] erhält man es in der gewünschten Reinheit, wenn man durch käufliches, fast immer oxychloridhaltiges, in einer Retorte eingeschmolzenes Material trockenen Chlorwasserstoff bis zum Überschuſs leitet. Meist ist die Absorption nicht unerheblich. Den überschüssigen Chlorwasserstoff verdrängt man durch trockenes Wasserstoffgas.

---

[1] *Ann.* 201. 85. — [2] *Ann.* 249. 174. — [3] *Ann.* 247. 180.
[4] *Ann.* 159. 373. — [5] *Ann.* 206. 86. — [6] *B.* 19. 2902.

FISCHER arbeitet mit ihm z. B. folgender Art:
ol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Dimethylanilin
len nach und nach mit trockenem Chlorzink ver-
, dessen Menge zweckmäſsig ebensoviel beträgt,
das angewandte Dimethylanilin. Die Einwirkung
nnt schon auf dem Wasserbade, und erwärmt man
r sorgfältigem Umrühren einige Stunden auf diesem.
Beendigung der Reaktion wird hierauf im Ölbade
ı etwa 4 Stunden auf 120—150° erhitzt. Die
se wird allmählich dickbreiig und erstarrt beim Er-
en zu einem spröden harten Klumpen, den man in
ser verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löst. Die
ssigkeit versetzt man in einem geräumigen Kolben
überschüssiger konzentrierter Natronlauge, worauf die
en sich als dunkles Öl oben abscheiden, während das
orzink in Lösung bleibt. Durch einen kräftigen Dampf-
m bläst man alsdann alles nicht verbrauchte Dimethyl-
in ab. Das im Rückstand bleibende Phtalein erstarrt
auf beim Erkalten. Ausbeute ca. 50% der Theorie:

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>O + 2C_6H_5N<{CH_3 \atop CH_3} = H_2O + C_{24}H_{24}N_2O_2.$$

FISCHER und KÖRNER[1] lieſsen 1 Teil Orthoameisen-
eäthylester und 3—4 Teile Dimethylanilin unter An-
dung von etwa 2 Teilen nach und nach zugesetztem
orzink einige Stunden auf dem Wasserbade aufein-
er einwirken. Zur Isolierung des nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} /O.C_2H_5 \\ -O.C_2H_5 \\ \backslash O.C_2H_5 \end{matrix}\right. + 3C_6H_5.N(CH_3)_2 = CH : [C_6H_4.N(CH_3)_2]_3 + 3C_2H_5.OH$$

standenen Hexamethylparaleukanilin wird die blau ge
ote Masse zuerst mittelst Wasserdampf vom über-
üssigen Dimethylanilin befreit, dann der Rückstand
Salzsäure gelöst und nun die Lösung in kalt gehaltenes
mmoniak eingetragen, wobei die Base in fast theo-
tischer Menge sich in krystallisiertem Zustande ab-
heidet.

---

[1] *B.* 17. 99.

Sollte ein nach diesem Verfahren erhaltenes I densationsprodukt wasserlöslich sein, so extrahiert es mit Äther.

Chlorzink kondensiert auch Säurechloride mit hydriden. DOEBNER[1] erhitzte z. B. Benzoesäureanhy mit Benzoylchlorid in einem mit Kühlrohr verseh Kolben. Reaktion trat aber erst nach Zusatz von wenig Chlorzink ein, welche Zugabe einigemal wie holt wurde. Nach 8 Stunden rief es keine wei Salzsäurebildung mehr hervor, und der Prozeſs w als beendigt angesehen. Es hatte sich, wie erwa Benzoylbenzoesäure

$$C_6H_5.CO.C_6H_4.COOH$$

gebildet.

LIEBMANN[2] erwärmte am Rückfluſskühler 100 g Ph in 80 g Isobutylalkohol gelöst mit 240 g Zinkchl worauf unter starker Wasserabspaltung Reaktion ein Nach dem Auftreten weiſser Dämpfe, welche eine we gehende Zersetzung ankündigten, lieſs er erkalten löste die Schmelze in mit Salzsäure angesäuertem Wa Das aufschwimmende Öl reinigte er durch Rektifika und kam so zum Isobutylphenol $C_6H_4<^{C_4H_9}_{OH}$. Ausb daran 105 g aus 100 g Phenol.

Nach HANTZSCH[3] entsteht unter Ammoniakabspal ziemlich quantitativ α-Naphtylmethyläther durch Erhi von ungefähr 3 Teilen Naphtylamin, ebensoviel Met alkohol und 4 Teilen Chlorzink im zugeschmolz Rohr auf 180—200°.

Die Eigenschaft des Chlorzinks intramolekulare K densationen unter Ammoniakabspaltung zu bewirken, E. FISCHER[4] zur Synthese von Indolderivaten ben Er fand nämlich, daſs die Verbindungen der Hydra mit den gewöhnlichen Ketonen und Aldehyden auf die Wege in Indolderivate, also in zweiringige Atomkomp übergehen. Die Reaktion verläuft stets so, daſs

---

[1] *B.* 14. 648. — [2] *B.* 14. 1842. — [3] *B.* 13. 1347.
[4] *Ann.* 236. 116.

ſsere Stickstoff der Hydrazingruppe als Ammoniak abspalten wird und die Reste zum Indolring zusammen-
ɜten:

```
        CH                          CH  CH
  CH/\CH                       CH//\C/\\
  CH\/CN₂H : C<CH₃ =            CH|  ||  >C.CH₃ + NH₃.
        CH        CH₃           CH\\/C\/
                                   CH  NH
 Acetonphenylhydrazin            Methylketol
```

Mischt man das Acetonphenylhydrazin[1] mit der vier-
is fünffachen Menge festen Chlorzinks und erhitzt in
inem auf 170—180° erwärmten Bade, so tritt nach 1
is 2 Minuten die Reaktion ein und ist in kurzer
'eit beendet; dabei schmilzt die Masse und färbt sich
.unkel. Wird sie nach dem Erkalten zur Lösung des
)hlorzinks mit Wasser behandelt und mit Wasserdampf
lestilliert, so geht das Methylketol als fast farbloses,
asch erstarrendes Öl in die Vorlage in einer Ausbeute
'on mehr als 60% der Theorie über.

Chlorzink ist auch für Kondensationen in der Pyrrol-
eihe brauchbar, nur sind die Ausbeuten bisher nicht
ırfreulich.[2]

Daſs der Zusatz von Chlorzink die Acetylierung durch
Essigsäureanhydrid sehr erleichtert, ist bereits auf S. 78
ɪrwähnt worden. Hier mag noch hinzugefügt werden,
laſs, wenn man Glycerin mit dem vierfachen Gewicht
Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stückchen Chlor-
zink zusammenbringt, die Einwirkung explosionsartig
heftig wird.[3] Als Erwig und Königs[4] ein Stückchen
Chlorzink in 20—22 ccm Essigsäureanhydrid lösten und
der fast kochend heiſsen Lösung 5 g Dextrose zufügten,
erhielten sie die Pentacetylverbindung des Traubenzuckers
in einer Ausbeute von etwa 60%. Lieſsen sie die
Lösung bei Wasserbadtemperatur wirken und kochten
nach einer halben Stunde eine kurze Zeit, so hatte sich
Oktacetyldiglykose gebildet.

[1] *D. R. P.* 38784. — [2] *B.* 20. 851. — [3] *B.* 12. 2059.
[4] *B.* 22. 1465.

Auch gelöstes Zinkchlorid vermag kondensieren
wirken, wenn auch im allgemeinen die Ausbeuten
der Schmelzmethode bessere zu sein pflegen.

So löste BOURQUIN[1] 3 Gewichtsteile Chlorzin
2 Gewichtsteilen käuflichem Eisessig in der Wä
gab zur Schmelze 1 Teil Salicylaldehyd, erhitzte k
Zeit auf 145° und goſs in viel Wasser, worauf sich
Kondensationsprodukt abschied

$$2C_7H_6O_2 = C_{14}H_{10}O_3 + H_2O.$$

Gieſst man nicht gleich in Wasser, sondern gew
den Eisessig durch Destillation zurück, so wird er c
zinkhaltig und hat kondensierende Eigenschaften,
dem reinen Material nicht zukommen.[2]

FRIEDLÄNDER und WEINBERG[3] erwärmten Amidozir
säureester mit einer möglichst konzentrierten Lösung
Chlorzink in Alkohol einige Stunden auf 80—90°
erhielten beim Übertreiben der alkalisch gemachten Flü
keit mit Wasserdampf das Äthylkarbostyril (Äth
chinolin).

Daſs sich die Kondensationsmittel, wie schon anf
erwähnt, nicht etwa untereinander vertreten können,
genauer aus den Untersuchungen VARENNES[4] hervor.
erhielt z. B. durch Einwirkung von Chlorzink auf Ac
kein Mesitylen, während nach dem Zusammenbringen
180 g Aceton mit 300 g Schwefelsäure, die 1 St
miteinander erwärmt waren, durch Abblasen mit Wa
dampf 40 g unreines Mesitylen übergetrieben wurden

BINDSCHEDLER[5] verband mit der Kondensation zugl
die Oxydation. Er behandelte 1 Mol. Dimethylp
phenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin in wä
riger Zinkchlorid haltender Lösung bei etwa 30°
so viel Kaliumbichromat, daſs 2 Atome Sauerstoff
gegeben werden konnten. Nach wenigen Minuten schei
sich kupferglänzende, analysenreine Krystalle von „Di
thylphenylengrün“ ab

$$C_6H_4<^{N<^{CH_3}_{CH_3}}_{NH_2} + C_6H_5N<^{CH_3}_{CH_3} + O_2 = C_6H_{19}H_3 + 2H_2O.$$

[1] *B.* 17. 502. — [2] *B.* 21. 762. — [3] *B.* 15. 2103.
[4] *B. Par.* 40. 266. — [5] *B.* 16. 865.

Die angewandte Temperatur kann für die Kondensation it Chlorzink von großer Wichtigkeit sein. Namentlich enn Nitrokörper als Ausgangsmaterial dienen, muſs man .e niedrig halten. FISCHER und SCHMIDT[1] erhitzten . B. 1 Teil Orthonitrobenzaldehyd mit dem 3—4fachen Gewicht Dimethylanilin unter allmählicher Zugabe von . Teil Chlorzink auf dem Wasserbade und muſsten Sorge ragen, daſs die Temperatur nicht über 100° stieg, sonst verharzt die Schmelze, indem Oxydation durch die Nitrogruppe des Aldehyds eintritt. Ausbeute fast quantitativ.

BOESSNEK[2] giebt folgendes an: Läſst man 20 Teile Chloralhydrat, 50 Teile Diäthylanilin und 10 Teile Zinkchlorid bei Wasserbadtemperatur aufeinander wirken, so färbt sich die Masse bald blaugrün und wird nach 5 Stunden zäh. Löst man jetzt in verdünnter Schwefelsäure, so fällt durch Ammoniak im Überschuſs ein Körper von der Konstitution

$$[(C_2H_5)_2.N.C_6H_4]_3 : C.\underset{H}{\overset{|}{C}} : [C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$$

aus.

Löst man aber 20 g Chloralhydrat in 60 g Diäthylanilin und trägt in die Mischung unter Umrühren 10 g Zinkchlorid, nimmt nach zweitägigem Stehen bei 40° die Masse mit Salzsäure auf und löst das auf Ammoniakzugabe ausfallende Zinkoxydhydrat durch überschüssiges Ammoniak wieder auf, so kann man mit Äther Diäthylamidophenyloxytrichloräthan ausschütteln

$$(C_2H_5)_2.N.C_6H_4{-}\overset{OH}{\underset{H}{>}}C.CCl_3.$$

Mit Chlorzink im Einschluſsrohr arbeitete anfangs DOEBNER[3] und erhielt, als in einem solchen 1 Mol. Aceton, 2 Mol. Dimethylanilin nebst 1 Mol. Chlorzink einige Stunden auf 150° erhitzt waren, nach der Gleichung

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CO + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = \frac{CH_3}{CH_3}{>}C{<}\frac{C_6H_4.N(CH_3)_2}{C_6H_4.N(CH_3)_2} + H_2O$$

Tetramethyldiamidodiphenyldimethylmethan.

---

[1] *B.* 17. 1889. — [2] *B.* 19. 367. — [3] *B.* 12. 813.

CALM[1] erhielt bei Anwendung von Chlorcalcium, od besser eines Gemisches von Chlorcalcium mit Chlorzin ausgezeichnete Resultate. Die Ausbeuten gingen bis z 90% der Theorie. Er erhitzte z. B. 1 Mol. Hydr chinon mit 4 Mol. Anilin, 3—4 Mol. Chlorcalcium un ½ Mol. Chlorzink auf 200—210° im Einschlufsrol und erhielt Diphenyl-*p*-Phenylendiamin. Doch wir man jetzt nach anderen Methoden ebenso gute Ausbeute in offenen Gefäfsen erzielen können.

In Gegenwart des säurebindenden **Zinkoxyds** e hielten DOEBNER und STACKMANN[2] aus Benzotrichlori und Phenol Benzoylphenol.

Mittelst **Zinkstaubs** kondensierte ZINCKE[3] Benzy chlorid und Benzol zum Diphenylmethan $C_6H_5 . CH_2 . C_6H_5$ und SYMONS und ZINCKE[4] synthetisierten[5] mit seiner Hül die Diphenylessigsäure. Man löst zu dem Zweck etw 20 g Phenylbromessigsäure in 40 g Benzol — bei meh Material wird die Reaktion zu heftig — und trägt unte Erwärmen auf dem Wasserbade so lange in kleine Mengen Zinkstaub ein, als Wasserstoffentwickelung — herrührend von der Einwirkung des Bromwasserstoffes au das Metall — stattfindet. Dann erhitzt man noch einig Stunden unter Rückflufs.

$$C_6H_5.CHBr.COOH + C_6H_6 = (C_6H_5)_2 : CH.COOH + HBr.$$

Als PAAL[6] auf eine Mischung von 18 g Acetylchlori (das Vierfache der Theorie) und 10 g Benzophenon, welch in trockenem Äther gelöst waren, Zinkstaub wirken lief trat freiwilliges Sieden ein, und es bildete sich quantitati β-Benzpinakolin, während bei Verwendung von nur 4.5 Acetylchlorid quantitativ α-Benzpinakolin entsteht.

BAEYER[7] fand für Darstellung der Phtaleine da **Zinntetrachlorid** am geeignetsten. Erhitzt man Phtal säureanhydrid und Phenol mit Zinnchlorid während 5 Stunden auf 120°, so erhält man eine braunrote Schmelze Diese wird mit etwas Wasser auf dem Wasserbad

[1] *B.* 16. 2786. — [2] *B.* 9. 1919. — [3] *Ann.* 159. 374.
[4] *Ann.* 171. 123. — [5] *B.* 23. *R.* 13. — [6] *B.* 17. 911.
[7] *Ann.* 202. 68.

wärmt und der Rückstand in kohlensaurem Natrium ılöst. Die vom Zinnniederschlag abfiltrierte Lösung ird durch Salzsäure gefällt, und erhält man so das 'htalein in beinahe reinem Zustande.

GRAEBE[1] kondensierte in derselben Art 15 g Diphenylen.etonkarbonsäure, 20 g Phenol mit 25 g Zinnchlorid.)ie Ausbeute an Kondensationsprodukt betrug 20—22 g.

FABINYI[2] fügte das Chlorid tropfenweise zu einer kalt ;ehaltenen Mischung von geschmolzenem Phenol und ?araldehyd, bis nach halbstündigem Stehen noch Dämpfe ron Zinnchlorid am Produkt bemerkbar waren. Nachdem ır es mit Wasser gut gewaschen, kam er durch Destillation m luftverdünnten Raum zum Diphenoläthan

$$CH_3.CHO + 2C_6H_5OH = H_2O + CH_3.CH:(C_6H_4OH)_2.$$

STEINER[3] empfiehlt die Verdünnung des Zinntetra:hlorids mit Chloroform.

MICHAEL[4] erhitzte mit 40 g Zinntetrachlorid je 50 g Phenol und Salicylsäure (Zinkchlorid giebt weniger gute Ausbeuten) 14 Stunden auf 115—120° und dann noch einige Zeit auf 125°. Die Schmelze wurde durch Wasserdampf vom Phenol befreit und mit einem großen Überschuß von Natriumkarbonatlösung gekocht. Aus dem Filtrat fällt Kohlensäure Salicylphenol

$$CO<\begin{matrix}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH.\end{matrix}$$

Leitet man Körper irgend welcher Art durch glühende Röhren, so treten, wie zu erwarten, Umsetzungen aller Art ein (siehe S. 39). Vielfach bestehen dieselben in Kondensationserscheinungen, und namentlich Kohlenwasserstoffe pflegen unter Austritt von H_2 sich gern zu kondensieren. So liefern Benzol und Äthylen[5] Styrol

$$C_6H_6 + C_2H_4 = C_6H_5.CH:CH_2 + H_2.$$

[1] *Ann.* 247. 286. — [2] *B.* 11. 283. — [3] *B.* 11. 286.
[4] *B.* 16. 2298. — [5] *Z. Ch.* 1866. 709.

Nitrieren.

Man nitriert mit Salpetersäure, rauchender Salpetersäure, einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, einem Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure oder salpetersaurem Harnstoff und Schwefelsäure, einem Gemisch von Salpetersäure und Eisessig, sowie mit Silbernitrit und Kaliumnitrit.

Daran schliefsen sich noch einige seltener angewendete Methoden, die ebenfalls besprochen werden sollen.

Während die meisten Körper der aromatischen Reihe sich durch Salpetersäure etc. direkt nitrieren lassen, ist dies bei den Körpern der aliphatischen Reihe (ἄλειφαρ das Fett) nicht möglich, indem auf sie Salpetersäure nicht in diesem Sinne sondern oxydierend wirkt.

Für die Körper der aromatischen Reihe möge folgendes allgemein gültige erwähnt werden: Man nitriert möglichst in der Kälte, weil die Salpetersäure in der Wärme mehr oxydierend wirkt und dann namentlich Seitenketten in die Karboxylgruppe überzuführen Neigung hat. Je mehr Seitenketten, um so leichter scheint jedoch die Nitrierung vor sich zu gehen. Auch sulfonierte Körper lassen sich oft überraschend glatt nitrieren. Mehr als 4 Nitrogruppen in einen Ring einzuführen, ist bisher nicht gelungen.

Andererseits wirkt die Nitrogruppe auf benachbarte Halogene so ein, dafs sie ihre Umsetzungsfähigkeit bedeutend erhöht. So liefern *o*- und *p*-Chlornitrobenzol beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Nitroanilin (die Metaverbindung zeigt dies Verhalten nicht), und 2 oder 3 Nitrogruppen neben dem Halogen wirken in dieser Beziehung noch günstiger.

Nitrokörper der aliphatischen Reihe werden fast nur durch Umsetzung von Halogenderivaten mit Silbernitrit dargestellt.

;ekürzte Tabelle des spezifischen Gewichtes der Salpetersäure bei 16,5° nach URE.[1]

:. .	Säure-hydrat	Spez. Gew.	Säure-hydrat	Spez. Gew.	Säure-hydrat
0	93.0	1.394	64.1	1.196	31.6
8	92.0	1.383	62.3	1.183	29.7
4	90.2	1.368	59.6	1.171	27.9
8	88.3	1.358	57.6	1.159	26.0
2	86.4	1.348	55.9	1.146	24.1
6	84.6	1.338	53.9	1.134	22.3
0	82.7	1.322	51.1	1.123	20.4
4	80.9	1.311	49.2	1.111	18.5
3	78.0	1.300	47.1	1.099	16.7
6	76.2	1.289	45.5	1.088	14.8
9	74.4	1.276	43.7	1.076	13.1
1	72.6	1.258	40.9	1.059	10.2
3	70.7	1.246	39.1	1.048	8.4
.5	68.8	1.234	37.2	1.037	6.5
)6	66.9	1.221	35.3	1.027	4.7
		1.208	33.5		

---

[1] Die Verdünnung einer konzentrierten Säure mit Hülfe einer ıen Tabelle bewirkt man, da die Mengen der konzentrierten verdünnten Säure umgekehrt proportional ihrem Gehalte sind, nder Art: Man dividiert den Prozentgehalt der konzentrierten e durch den Prozentgehalt der verlangten verdünnten Säure erhält so einen Quotienten, der die Menge der verdünnten e anzeigt, die aus einem Teil konzentrierter entstehen wird. habe eine Säure von 1.476 spez. Gew., also von 84.6% an I auf ein spez. Gew. 1.208 oder 33.5% zu bringen; alsdann t man $\frac{84.6}{33.5} = 2.52$. Folglich hat man zu 100 Teilen der kon-ierten Säure 152 Wasser zuzusetzen.

Soll dagegen ein bestimmtes Gewicht verdünnter Säure aus entrierter bereitet werden, sind z. B. 500 g Säure vom spez. 1.208 aus einer Säure von 1.476 spez. Gew. darzustellen, so las Verhältnis $\frac{500.33.5}{84.6} = 198$, und man hat 198 g der kon-ierten Säure mit 302 ccm Wasser zu vermischen.

Hinsichtlich der Zuverlässigkeit der Aräometer vergleiche 1876. 9. 107 u. 11. 16.

Will man Salpetersäure von salpetriger befreie erhitzt man sie (etwa vom spez. Gew. 1.40) mit ca. Harnstoff auf jeden Liter bis zum Aufkochen und t einige Sekunden einen starken Luftstrom durch Flüssigkeit.

$$CO<^{NH_2}_{NH_2} + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O.$$

Dieses Verhalten des Harnstoffes gegenüber der s trigen Säure hat MILLON[1] aufgeklärt.

Mit Salpetersäure nitriert man so, daſs man de nitrierenden Körper, falls er flüssig, als solchen, fall fest, in Pulverform oder in wenig Wasser oder Alk resp. Äther oder Eisessig gelöst, mit starker oder chender Salpetersäure übergieſst. Erweist er sich der wirkung schwer zugänglich, trägt man ihn auch seiner in die Salpetersäure ein, die, wenn nötig, erwärmt w ja manche Körper lassen sich nur durch reines Salp säurehydrat nitrieren.

In dieser Art können fast alle aromatischen Kö mit Ausnahme der Amine behandelt werden. Die N Gruppe tritt nämlich, bevor ein Nitrieren statthaben k bereits mit der Salpetersäure in Wirkung, so daſs nitr Amine nicht entsehen können.

Diese unerwünschte Nebenwirkung tritt nicht wenn man die Amine in Gegenwart eines sehr gr Überschusses von Schwefelsäure nitriert, oder, was häufiger benutzt wird, sobald in der NH_2-Gruppe e oder die beiden Wasserstoffatome durch Reste vert sind. Die Nitrierung in schwefelsaurer Lösung p hauptsächlich Metaverbindungen zu liefern, während acetylierten oder benzoylierten Produkten eher O und Paraverbindungen erhältlich sind.

Nach NÖLTING und COLLIN[2] sollte man beim Nitri von Aminen in Gegenwart von viel Schwefelsäure sogar schlieſslich Metaderivate erhalten. Spätere Erfahru lehrten jedoch, daſs sich bei diesem Verfahren wohl

[1] *Ann. Ch. Ph.* 3. 6. 37. — [2] *B.* 17. 561.

l von der Metaverbindung, aber nicht immer diese sschliefslich bildet.

HÜBNER[1] löste Anilinsulfat in viel kalter englischer hwefelsäure und brachte tropfenweise bei starker Abhlung die berechnete Menge rauchender, ebenfalls mit hwefelsäure sehr stark verdünnter Salpetersäure hinzu. nter Abkühlung wurde sodann mit Wasser versetzt, it Soda neutralisiert und von den ausgeschiedenen itroanilinen die Ortho- und Metaverbindung mit Wasserampf übergetrieben, während die Paraverbindung sich af diesem Wege bekanntlich nicht verflüchtigen läfst.

Wird Paratoluidin in 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure nitriert, so erhält man 2 Nitrotoluidine, eines vom Schmelzpunkt 114°, das andere vom Schmelzpunkt 78°; rhöht man aber die Menge der Schwefelsäure auf das 5—20fache und mehr, so entsteht nur das letztere vom Schmelzpunkt 78°.

Man löst dazu 100 g Paratoluidin[2] in 2000 g Schwefelsäure von 66° B., kühlt diese Lösung, welche sich in inem dickwandigen Filtrierstutzen befindet, in einer Mischung von Eis und Kochsalz bis unter 0° ab, und läfst nun langsam aus dem Scheidetrichter unter stetigem Umrühren eine Lösung von 75 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.48) in 300 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) einfliefsen. Die Temperatur darf dabei höchstens einige Grade über 0° steigen, und je niedriger sie gehalten wird, um so reiner fällt das Produkt aus. Nach dem Einfliefsen aller Säure läfst man einige Zeit stehen und giefst dann langsam in 5—6 l mit Eis gekühltes Wasser, wobei das Gemisch sich nicht über 25° erwärmen soll. Nach der Filtration von einigen Verunreinigungen verdünnt man auf 15—20 l und sättigt nun die Flüssigkeit mit trockener Soda, indem man Sorge trägt, die Temperatur wiederum so niedrig wie möglich zu halten. Natronlauge statt Soda veranlafst eine zu bedeutende Wärmeentwickelung. Den entstandenen Niederschlag bringt man auf ein Tuchfilter und prefst ihn ab.

[1] *B.* 10. 1706. — [2] *B.* 17. 263.

Aus 100 g Toluidin werden so wenigstens 100 g einmal aus Alkohol umkrystallisiertes Nitrotoluidin vom Schmelzpunkt 78° erhalten, in welchem die Nitrogruppe in der Metastellung zur Amidogruppe steht.

Gut ist es, wie NÖLTING und STOECKLIN[1] später angegeben haben, der Lösung der Basen in Schwefelsäure etwas Harnstoff zur Zerstörung von etwa sich bildender salpetriger Säure zuzusetzen. Es verbessert die Ausbeuten, und die Produkte sind reiner.

GROLL[2] rührt 200 g Dimethylanilin in 4000 g Schwefelsäure von 66° B (spez. Gew. 1,84.) — spart man bei dieser Methode an ihr, so pflegt viel Material zu verharzen —, welche in einer Kältemischung steht, ein und läfst in diese Lösung ein vorher abgekühltes Gemisch von 193 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,37) und 600 g obiger Schwefelsäure tropfenweise einfliefsen, so dafs die Temperatur nicht über + 5° steigt. Nachdem die Mischung dann 4 bis 5 Stunden gestanden, wird sie in 10 l Eiswasser gegossen. Paranitrodimethylanilin scheidet sich ab, dessen Menge auf Zugabe von Krystallsoda noch wächst, bis plötzlich die Farbe der Lösung in Rot umschlägt. Jetzt wird filtriert, und auf weiteren Sodazusatz fällt nun zusammen mit Natriumsulfat ein roter Körper aus, der durch Alkohol von diesem getrennt wird. Dieser ist Metanitrodimethylanilin, von welchem 160—170 g erhalten werden. In derselben Art kann man auch Amidosäuren[3] nitrieren.

Zum Paranitroanilin kamen NÖLTING und COLLIN,[4] als sie 1 kg Acetanilid in 4 kg Schwefelsäure von 66° B. lösten, und in diese Lösung ein Gemisch von 590 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.478), die mit 1200 g Schwefelsäure verdünnt war, einlaufen liefsen. Während der ganzen Operation stand das Gefäfs in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz. Wegen der Schwerlöslichkeit des Acetanilids in der kalten Schwefelsäure war es vorher in möglichst wenig heifsem Eisessig gelöst und das erkaltete Magma alsdann in sie eingetragen worden. Durch Eingiefsen in Wasser, nachdem das Nitrierungsgemisch einige

---

[1] *B.* 24. 566. — [2] *B.* 19. 198. — [3] *B.* 22. 292. — [4] *B.* 17. 262.

eit gestanden, fiel das Nitroacetanilid in einer Ausbeute er 95 % aus. Durch Verseifen mit Salzsäure lieferte es hliefslich Paranitroanilin. In den Mutterlaugen findet ch ein wenig Orthonitroanilin.

HÜBNER[1] erhielt durch Nitrierung von Benzanilid in folender Art gröfsere Mengen von diesem letzteren: (siehe auch Seite 329) In 100 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 bei 14° rug er nach und nach 10 g pulverisiertes Benzanilid ein nd gofs das Gemisch sofort in das 12—14fache Volumen alten Wassers. Es fiel ein Gemisch von Benzortho- nd Benzparanitranilid (Benzmeta- bildet sich kaum) aus, relches durch Kochen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Natronlauge in die Nitroaniline und benzoesaures Salz zerlegt und durch Destillation im Dampfstrome getrennt wurde.

MERTENS[2] kam vom Dimethylanilin $C_6H_5N<{CH_3 \atop CH_3}$ zu einem Dinitrodimethylanilin, nachdem er 10 Teile seines Ausgangsmaterials mit 110 Teilen Salpetersäure und 110 Teilen Wasser etwa 6 Stunden sich selbst überlassen hatte.

Auch Körper mit so leicht oxydierbaren Wasserstoffatomen, wie sie im Hydrochinon vorhanden sind, lassen sich mit Salpetersäure als solche nicht nitrieren. NIETZKI[3] führte das Hydrochinon deshalb vorher ins Diacetylhydrochinon über, das in die 5—6fache Menge Salpetersäure om spez. Gew. 1.5 eingetragen wurde. Dabei ward erart gekühlt, dafs die Temperatur + 10° nicht überstieg. Nachdem das Ganze dann noch einige Stunden in einer Kältemischung gestanden hatte, wurde mit Eiswasser das Dinitrodiacetylhydrochinon ausgefällt. Die Acetylgruppen werden schon durch kalte Kalilauge wieder abgespalten.

Auch abgesehen von dem Verhalten der Amidogruppen ist der Ersatz von Wasserstoffatomen, die nicht direkt am Kohlenstoff haften, vor der Nitrierung aromatischer Körper manchmal geradezu eine Notwendigkeit. So wird freie Gallussäure (Trioxybenzoesäure) bekanntlich

---

[1] *Ann.* 208. 292. — [2] *B.* 10. 995. — [3] *Ann.* 215. 142.

durch Salpetersäure zu Oxalsäure oxydiert, dagegen wird ihr Triäthylester ziemlich glatt nitriert und liefert dabei nach SCHIFFER[1] — allerdings unter Abspaltung von CO_2 — den Mononitropyrogalloltriäthylester $C_6H_2<{NO_2 \atop (O \cdot C_2H_5)_3}$.

Mit der nötigen Vorsicht kann man auch Aldehyde, ohne dafs sie zugleich in die dazugehörige Säure übergehen, nitrieren. So erhält man Mononitrometaoxybenzaldehyd, wenn man Salpetersäure bei niederer Temperatur während einer nicht zu langen Zeit auf den Oxybenzaldehyd[2] einwirken läfst.

Und wird *p*-Chlorbenzaldehyd in 6 Teilen konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur mit 78%iger Salpetersäure behandelt, so wird er nach ERDMANN[3] quantitativ und ausschliefslich in *p*-Chlormetanitrobenzaldehyd umgewandelt, dessen Chloratom nun neben der Nitrogruppe sehr beweglich ist.

ERDMANNS späteren Angaben[4] zufolge ist es aber besser, das in dieser Art erhaltene Reaktionsgemisch vor dem Eingiefsen in Wasser eine Viertelstunde auf 80—90° zu erwärmen.

Sehr empfindliche Körper müssen bei noch niedrigeren als den erwähnten Temperaturen nitriert werden. So sind wenige Nitroderivate der der Pyrrolreihe angehörigen Verbindungen bekannt, weil diese nicht der Einwirkung der Salpetersäure widerstehen. CLAMICIAN und SILBER[5] verfuhren deshalb so, dafs sie ein kleines Quantum von *ps*-Acetylpyrrol, welches bei gewöhnlicher Temperatur von Salpetersäure völlig zerstört wird, in Mengen von 4—5 g in Kölbchen, die rauchende Salpetersäure enthielten, welche durch eine Kältemischung auf —18° abgekühlt waren, eintrugen und die erhaltene Lösung alsdann in Eiswasser gossen. Allerdings bilden sich trotz dieser Vorsichtsmafsregeln gleich 4 verschiedene Nitroverbindungen, wie sie später gefunden haben.

---

[1] *B.* 25. 722. — [2] *B.* 22. 2348, siehe auch 9. 1463 und 13. 310.
[3] *D. R. P.* 60077. — [4] *D. R. P.* 62180. — [5] *B.* 18. 413.

Schmidt[1] verfuhr zur Nitrierung von Phenanthren lgendermafsen: Nachdem er selbst bei einer Abkühlung af —10° beim Arbeiten mit Salpetersäure von 1.5 spez. ew. fast nur nicht-krystallisierende Harze erhalten hatte, nd die Anwendung von Salpetersäure von 1.35 spez. ew. bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls sehr schlechte usbeuten ergab, mischte er 1 Teil Phenanthren mit 1/2 Teilen groben, vorher mit Salpetersäure gewaschenen Sandes, und übergofs das Gemisch darauf mit 8 Teilen Salpetersäure von 1.35 spez. Gew., worauf es gut verrieben wurde. Der Zusatz von Sand ist erforderlich, um eine innigere Berührung des Phenanthrens mit der Säure zu ermöglichen, da bald nach beginnender Einwirkung der Kohlenwasserstoff zu einer zähen klebrigen Masse zerfliefst, die von ihr nur schwer durchdrungen wird. Die Mischung wurde bei einer Temperatur von etwa +10° 3—4 Tage sich selbst überlassen, dann ausgewaschen und der Rückstand aus 90%igem Alkohol umkrystallisiert. Etwa 49% des angewandten Phenanthrens waren auf diesem Wege in einen Mononitrokörper übergeführt.

Martius[2] gab an, dafs Binitronaphtol von kalter Salpetersäure ohne Zersetzung gelöst werde, beim fortgesetzten Kochen mit Salpetersäure aber unter Bildung von Phtalsäure und Oxalsäure zerfalle, und es war nicht zu erreichen, den Körper in eine Trinitroverbindung die Naphtopikrinsäure überzuführen.

Eckstrand[3] kam aber zu dieser Verbindung (siehe auch weiterhin), als er Dinitronaphtol in einem Kolben mit dem vierfachen Gewicht einer Mischung aus gleichen Teilen rauchender und gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure übergofs und das Gefäfs im Wasserbade unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden lang auf 40—50°, doch nicht höher erwärmte. Ohne dafs klare Lösung eingetreten wäre, wurde schliefslich in viel Wasser gegossen. Der entstehende Niederschlag bestand aus Trinitronaphtol nebst noch unverändertem Ausgangs-

---

[1] *B.* 12. 1154. — [2] *Z. Ch.* 1868. 82. — [3] *B.* 11. 162.

material, die durch Krystallisation getrennt wurden. Ausbeute etwa 20% der theoretischen.

MEYER und STADLER[1] kamen zum Mono- und Dinitrothiophen so, daſs sie das zu nitrierende Thiophen mittelst eines Luftstromes durch rote rauchende Salpetersäure leiteten.

Über den Einfluſs der Zeit und Wärme auf den Verlauf von Nitrierungen mögen Angaben von WEHR[2] mitgeteilt sein: 2 g Paratolylessigsäure waren von 10 g rauchender Salpetersäure auch nach 12stündigem Stehen noch nicht angegriffen. Als das Gemisch dann auf dem Wasserbade abgedampft wurde, waren eine Mono- und Dinitrosäure entstanden. Als weitere 2 g in 10 g Eisessig gelöst und mit 10 g Salpetersäure (spez. Gow. 1.52) auf dem Wasserbade erwärmt wurden, bildete sich *m*-*m*-Dinitro-*p*-tolylsäure. 2 g mit 10 g rauchender Salpetersäure übergossen (spez. Gew. 1.52), ergaben nach dreiwöchentlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Mononitrotolylessigsäure. Das gleiche Quantum lieferte mit einer Mischung von 5 g rauchender Säure (1.52) und 10 g reiner Schwefelsäure Dinitroparatolylessigsäure. Als schlieſslich zur Ausschlieſsung jeder Oxydationswirkung 5 g rauchende Salpetersäure und 10 g reines Schwefelsäurehydrat auf —10° abgekühlt und 3 g Säure mit der Vorsicht eingetragen wurden, daſs die Temperatur nicht höher als + 10° stieg, wurde ebenfalls *m*-*m*-Dinitro-*p*-tolylessigsäure erhalten.

BAUER[3] macht über den Einfluſs verschiedener Arten des Nitrierens die Angaben, daſs, wenn man zu einer Lösung von Butyltoluol in Eisessig rauchende Salpetersäure langsam hinzufügt, man ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl erhält, welches sich als Mononitrobutyltoluol erweist. Wenn man den Kohlenwasserstoff aber in rauchende Salpetersäure unter starkem Abkühlen eintröpfelt und dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen läſst, erhält man ein Gemisch von Mono-, Di- und Triderivaten. Zum Trinitrobutyltoluol, dem künstlichen

[1] *B.* 17. 2648. — [2] *Dissert.* Freiburg 1891. — [3] *B.* 24. 2835.

Moschus, kommt man aber, wenn man den Kohlenwasserstoff langsam in der Kälte in das fünffache Gewicht ines Gemenges von 1 Teil Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) md 2 Teilen rauchender Schwefelsäure von 15°/o Anhydridgehalt einträgt, und die Mischung sodann 8—9 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es fällt hernach beim Eingiefsen in Wasser ein noch nicht ganz reines krystallinisches Trinitroderivat aus, welches, um zu einem analysenreinen Präparat zu kommen, am besten nochmals in der gleichen Weise nitriert wird.

NIETZKI und RÖSEL[1] kamen zum Tetraamidotoluol so, dafs sie das Diacetylderivat des *m*-Toluylendiamins gemischt mit 20°/o Harnstoffnitrat in die sechsfache Menge mit Schwefelsäure destillierter Salpetersäure allmählich eintrugen und dabei die Reaktionstemperatur stets zwischen +5° und 10° hielten. Sie bekamen auf die Art aufser ein wenig Mononitroverbindung Dinitrodiamidotoluol, das dann durch Reduktion den Tetraamidokörper lieferte.

Manche Nitrierungen lassen sich nur durch ganz reines Salpetersäurehydrat erzielen, wie es die Arbeiten von NIETZKI und HAGENBACH darthun.[2] Es gelang ihnen nämlich z. B. selbst bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure, sowie rauchender Salpetersäure von 1.52 spez. Gew. nur die Mononitroverbindung des Diacetylmetaphenylendiamins zu erhalten, und erst, als sie reines Salpetersäurehydrat anwandten, gelangten sie zu einem Dinitrodiacetylphenylendiamin. Dies Hydrat erhält man am leichtesten durch Destillation rauchender Salpetersäure mit der doppelten Schwefelsäuremenge, und sein spezifisches Gewicht wurde von ihnen zu 1.533 bei 15° gefunden.

Eine wirklich völlig wasserfreie, nach der Formel HNO_3 zusammengesetzte Salpetersäure kann aber nach L. MEYER[3] nur so gewonnen werden, dafs die stärkste durch Destillation mit Schwefelsäure darstellbare Säure mit Salpetersäureanhydrid versetzt und der Überschufs an diesem titrimetrisch bestimmt wird, worauf noch so viel

---

[1] *B.* 23. 3216. — [2] *B.* 20. 333. — [3] *B.* 22. 23.

einer etwas wasserhaltigen Säure zugegeben wird, a
zufolge der Analyse notwendig ist.

Das Anhydrid wird nach MEYER durch Destillati
einer nahezu wasserfreien Salpetersäure mit Phospho
säureanhydrid gewonnen, die sich ohne merkliche E
wärmung miteinander mischen.[1]

Die nitrierende Wirkung des Salpetersäurenanhydri
selbst ist zwar viel heftiger als die der stärksten Säur
geht aber nicht weiter als diese.

Die allgemeine Annahme, daſs **verdünnte** Salpete
säure auf aromatische Verbindungen meist als oxydierend
Agens wirkte, läſst sich nach den Versuchen von NORTO
und ALLEN[2] nicht aufrecht erhalten. FRITZSCHE[3] hat
schon im Jahre 1859 gefunden, daſs man reichlich Nitr
phenol erhält, wenn man 2 Teile Phenol in 100 Teile
heiſsen Wassers löst und der Auflösung 3 Teile rauchen
Salpetersäure zusetzt. Diese Beobachtung war aber ga
vereinzelt geblieben. Die genannten Autoren haben d
Einwirkung einer Salpetersäure von 1.029 spez. Ge
(etwa 4%) in dieser Hinsicht geprüft und 1 g Methy
acetanilid in 100 ccm von ihr aufgelöst und unt
Rückfluſs zum Sieden erhitzt. Nach zweistündigem Koche
schied sich beim Erkalten Dinitromethylanilin aus; selb
mit einer halb so starken Salpetersäure erhielten sie noc
diese Verbindung, aber weniger leicht. Äthylacetanili
verhielt sich ebenso. Phenylacetanilid (Acetdiphenylami
ging in Trinitrodiphenylamin über. Das Kochen vo
Phenylbenzanilid muſste tagelang fortgesetzt werden
neben dem erhaltenen Trinitrodiphenylamin blieb abe
viel Ausgangsmaterial unverändert. Es ist wahrscheinlich
daſs die Einführung der Nitrogruppen um so leichter vo
statten geht, je leichter sich die Säuregruppe aus de
Aniliden entfernen läſst.

LELLMANN und DONNER[4] fanden bei der Prüfun
des Verhaltens des Phenacyltoluidins gegen Salpeter
säure, daſs die 22%ige wässerige Säure bereits in

---

[1] *J. pr. Ch.* 114. 342. — [2] *B.* 18. 1995. — [3] *Ann.* 110. 151
[4] *B.* 23. 169.

ande ist, die Base in eine Mononitroverbindung $\overset{1}{H}_3 . C_6H_4 . \overset{3}{N}O_2 . \overset{4}{NH} . CH_2 . CO . C_6H_5$ umzuwandeln, während eine 65%ige Säure zu einer Dinitroverbindung führt.

Da sich die tertiären Alkohole der Fettreihe in manchen Beziehungen mit den Phenolen vergleichen lassen, erscheint die Möglichkeit einer Nitrierung derselben a priori nicht ausgeschlossen. Beide Körperklassen enthalten die Gruppe COH, welche nur mit anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung gedacht werden kann. Sollte eine Oxydation stattfinden, so mufs Zerstörung des Moleküls erfolgen, ein Umstand, welcher der Ausführung der Nitrierung nur günstig sein kann. Von diesen Betrachtungen geleitet, liefs LIEBEN durch HAITINGER[1] die Einwirkung von Salpetersäure auf den tertiären Butylalkohol das Trimethylkarbinol $\frac{CH_3}{CH_3}>C<\frac{CH_3}{OH}$ untersuchen. Nachdem er den Alkohol zu der kalt gehaltenen Salpetersäure hatte allmählich zufliefsen lassen (diese Methode erwies sich als die beste), kam er schliefslich zu einer Flüssigkeit, die er mit entwässertem salpetersauren Kalk trocknete, und welche sich als Nitrobutylen erwies; die Ausbeute betrug 8—10% des angewandten Alkohols. An einer anderen Stelle[2] beschreibt er, wie man denselben Körper auch erhalten kann, wenn man Isobutylengas in langsamem Strome durch einen Absorptionsturm leitet, in welchen von oben Salpetersäure in solcher Menge tröpfelt, dafs das abfliefsende Produkt grün gefärbt ist. Nitroäthylen ist aber auf diesem Wege kaum gewinnbar.

Hat man aromatische Säuren zu nitrieren, so kann man statt von ihnen von ihren Salzen ausgehen.

Die Nitrierung in einer ätherischen Lösung hat BENEDICT[3] ausgeführt. Er löste 10 g Brenzkatechin in 500 ccm Äther und versetzte die Lösung mit 4 ccm

[1] *Ann.* 193. 368. — [2] *M. Ch.* 2. 286. — [3] *M. Ch.* 3. 386.

rauchender Salpetersäure. Nach 24stündigem St
enthielt der Äther Mononitrobenzkatechin. Eug
wurde in derselben Weise behandelt und lieferte na
quantitativ Nitroeugenol. Die Verarbeitung der Lös
fand so statt: Aus der rotbraunen Flüssigkeit w
nach 24 Stunden die Hauptmasse der nicht in Reak
getretenen Salpetersäure durch tropfenweisen Zusatz
alkoholischem Kali ausgefällt, dann wurde das Flüs
vom Kaliumnitrat abgesogen und neuerdings so l
mit alkoholischer Kalilauge versetzt, als noch ein r
Niederschlag von Nitroeugenolalkalium entstand, wel
in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefels
zerlegt wurde.

Die des Zusammenhanges halber bereits erwä
Nitrierung in **essigsaurer Lösung** scheint für
Zwecke deshalb recht verwendbar, weil man bei ihr
berechneten Mengen Salpetersäure auskommen k
Cosak[1] z. B. löste 10 g Paraacettoluid in 45 g Eisessig
versetzte die Lösung mit der berechneten Menge Salp
säure (37 g von 1.47 spez. Gew.). Hierbei ist
Bildung von Dinitroprodukten an und für sich fast
geschlossen, da nie Salpetersäure im Überschuſs vorhan
und andererseits ihre Einwirkung durch die Gegen
des Eisessigs geschwächt ist.

Städel und Kolb[2] mischten 140 g *m*-Kresol
140 g Eisessig, kühlten auf —5° ab und lieſsen lang
eine auf —15° abgekühlte Mischung von 200 g Salp
säure (spez. Gew. 1.5) mit 400 g Eisessig einflie
Während der $1^1/_2$ Stunden, die dieses dauerte, stieg
Temperatur nicht über —1°. Alsdann wurde die
braune Masse auf 1 kg Eis gegossen und noch
1.5 kg Wasser vermischt. 12 Stunden später wu
die Krystalle auf dem Filter gesammelt und das Fi
mit Äther ausgeschüttelt. Auch dessen Rückstand wu
die Krystalle mit Wasserdampf destilliert, und so wu
39 + 12 g flüchtiges und 47 + 18 g nicht-flücht
Nitro-*m*-Kresol erhalten.

---

[1] *B.* 13. 1088. — [2] *Ann.* 259. 210.

Viel häufiger als ein Gemisch von Eisessig und
ılpetersäure wird das ebenfalls schon erwähnte Gemisch
›n Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure an-
ɜwendet. Die sogenannte **„Nitrosäure"**, ein Gemisch
on konzentrierter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.846
ıit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.385—1.440, die
uerst von SCHÖNBEIN[1] 1846 zur Gewinnung von Schiefs-
aumwolle durch Nitrieren von Baumwolle verwendet
rorden ist, ist nach FRIEDLÄNDER[2] in der Technik
berall an Stelle der früher angewandten kostspieligen
nd unbequem zu verarbeitenden rauchenden Salpeter-
äure getreten, und gestattet infolge der wasserentziehenden
Virkung der Schwefelsäure ein Arbeiten mit nahezu der
heoretischen Menge Salpetersäure bei völliger Aus-
ıutzung derselben.

Man arbeitet mit dem Gemisch, wie mit der Salpeter-
äure selbst. Benzol, Toluol, Xylol werden mit ihm in der
Kälte nitriert, Naphtalin bei 40—50°. Dinitrobenzol etc.
rhält man durch Einwirkung von Nitrosäure in der
Värme auf die entsprechende Mononitroverbindung.

Nach ARMSTRONG und ROSSITER[3] wirkt die Schwefel-
äure nicht allein in dem Sinne, dafs sie die Konzentration
er Salpetersäure auf ihrer Höhe erhält, sondern sie giebt
ıs von ihnen geltend gemachten theoretischen Gründen
ır Umsetzung eine bestimmte Richtung.

In den Laboratorien benutzt man natürlich auch
ıdere Mischungsverhältnisse, als sie in der Technik üblich
ıd. So übergofs SCHULTZ[4] 3 Teile Diphenyl in einem
olben mit 6 Teilen konzentrierter Salpetersäure von
45 spez. Gew. und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure.
ur Beendigung der sich teilweise schon in der Kälte
ɔllziehenden Reaktion wurde noch kurze Zeit gekocht,
'orauf beim Erkalten das Ganze zu einem Krystallbrei
rstarrte. Nach diesem Verfahren erhält man das Dinitro-
liphenyl leicht und frei von seinen Isomeren, wenn man

[1] *Pogg. Ann.* 70. 320. und *Phil. Mag.* 3. 31. 7.
[2] *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation* 3.
[3] *B.* 24. R. 721. — [4] *Ann.* 174. 221.

die an der Pumpe gut abgesogenen und gewaschenen Krystalle einige Male mit Alkohol auskocht.

Bladin[1] kochte 10 g Phenyltriazolkarbonsäure mit 100 g rauchender Salpetersäure und 50 g konzentrierter Schwefelsäure 8—10 Minuten, worauf nach dem Eingiefsen in Schneewasser 11,5 g Nitrophenyltriazolkarbonsäure erhalten wurden.

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NO_2-N\text{---}N \\ \qquad\qquad\quad | \quad\ \| \\ HOOC-C\diagdown\diagup CH \\ \qquad\qquad\quad N \end{array}$$

Der Zusatz rauchender Schwefelsäure ist bei der Darstellung des künstlichen Moschus (Seite 335) bereits erwähnt.

Der Einflufs der Temperatur ist auf den Verlauf auch dieser Reaktion und auf die Ausbeute natürlich von bedeutendem Einflufs.

Klinger und Zuurdeeg[2] nitrierten Azoxybenzol so, dafs sie 20 g desselben mit einer Mischung von 200 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,50) und 100 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1,80) übergossen. Giefst man diese Mischung gleich in Wasser, so erhält man ein stark harziges Produkt. Kühlten sie sie aber während des Nitrierens stark ab, so hatte sich nach 24 Stunden die gröfste Menge des entstandenen Trinitroazoxybenzols frei von harzigen Verunreinigungen abgeschieden. Aus 60 g Azoxybenzol erhielten sie nach Kühlung auf —20° 55 g, nach Kühlung auf —10° 35 g Rohprodukt, während, als sie 65 g Azoxybenzol bei +10° verarbeiteten, selbst nach längerer Zeit aus dem Gemische sich nichts ausschied.

Das schon einmal erwähnte Trinitronaphtol (Seite 333) erhielten Diehl und Merz[3] mit Hülfe des Säuregemisches in folgender Art: Sie zerrührten fein gepulvertes Dinitronaphtol in überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure. Die Mischung wurde gut gekühlt und nun rauchende in Schwefelsäure gelöste Salpetersäure zufliefsen gelassen. Nach längerem Stehen wird die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Der herausfallende Niederschlag ist der Haupt-

[1] *B.* 25. 742. — [2] *Ann.* 255. 319. — [3] *B.* 11. 1661.

sache nach Trinitronaphtol. Durch Variieren der Menge der angewandten Säuren suchten sie die Bedingungen für die beste Ausbeute festzustellen. Schliefslich erhielten sie aus 100 g Dinitronaphtol 25 ccm Salpetersäure und 1500 g konzentrierter Schwefelsäure nach 10tägigem Stehen 83,9% der theoretischen Ausbeute. Die Reaktionsmasse stand während der 10 Tage in kaltem Wasser und wurde täglich umgerührt, um so die Mischung homogen zu halten, was von wesentlichem Belang zu sein schien.

In betreff der Quantität an Ortsisomeren, welche man bei Nitrierung aromatischer Verbindungen erhält, kann aber die Verwendung der Salpetersäure und der Nitrosäure sehr verschiedene Resultate geben. So liefert nach Nölting[1] Toluol mit Salpetersäure allein vorwiegend Para- (etwa 66%), mit Salpeterschwefelsäure jedoch hauptsächlich (auch etwa 60—66%) Orthonitrotoluol. Die Temperatur beim Nitrieren und die Konzentration der Säuren beeinflussen jedenfalls auch hier die Mengenverhältnisse der Isomeren.[2]

Viele schwer nitrierbare Körper werden auch so nitriert, dafs man sie mit Schwefelsäure übergiefst und dann Salpeter zugiebt oder in umgekehrter Reihenfolge verfährt. Namentlich in älteren Zeiten war diese Methode sehr beliebt. So nitrierte Gerland[4] Benzoësäure, indem er sie mit dem doppelten Gewicht Salpeter in einer Reibschale mengte und ein diesem gleiches Gewicht englischer Schwefelsäure zusetzte. Die Ausbeute soll eine gute sein. Und in neuerer Zeit ist das Verfahren wieder recht in Aufnahme gekommen.

---

[1] *B.* 18. 2672.

[2] *Anmerkung.* Dies Verhalten ist oft von gröfster Wichtigkeit in technischer Beziehung. So scheiterte die technisch wohl ausführbare Baeyersche Synthese des Indigo daran, dafs bei der Nitrierung[3] sich neben dem für diesen Prozefs gebrauchten Orthonitrozimmtsäureester gleichzeitig so viel von der ziemlich werthlosen Paraverbindung bildete, dafs das Verfahren dadurch in ökonomischer Beziehung undurchführbar wurde.

[3] Caro. *B.* 25. *R.* 987. — [4] *Ann.* 91. 187.

Zum *o*-Nitro-*m*-chlorbenzaldehyd — die Darstellung der Paraverbindung nach ERDMANN haben wir bereits kennen gelernt — kommt man nach EICHENGRÜN und EINHORN[1] so, daſs man in eine gut gekühlte Lösung von 11 g Salpeter in 200 g Schwefelsäure mittelst eines kapillaren Hebers tropfenweise 15 g *m*-Chlorbenzaldehyd unter fortwährendem Rühren einflieſsen läſst. Am besten hält man die Temperatur des Nitrierungsgemisches unter 0°. Einige Stunden nach beendeter Reaktion gieſst man auf Eis, wodurch der gebildete *o*-Nitro-*m*-chlorbenzaldehyd krystallinisch ausgeschieden wird.

TÄUBER[2] trägt 28,2 g (1/10 Mol.) reines Benzidinsulfat unter Umrühren in 300 g Schwefelsäure ein. Durch Anwärmen unterstützt er die völlige Lösung und kühlt dann wieder auf 10—20° ab, bei welcher Temperatur sich Benzidinsulfat noch nicht wieder ausscheidet. Nun giebt er langsam 20,2 g (2/10 Mol.) Kalisalpeter zu, rührt noch einige Stunden und gieſst die Reaktionsmasse in die dreifache Menge Wasser. Es fällt ein wenig eines gelbbraunen Niederschlages, von dem man abfiltriert. Soda schlägt dann aus Filtrat das rohe *m*-Dinitrobenzidin nieder.

Löst man Oxyazobenzolsulfosäure[3] in Schwefelsäure von 66° B., trägt in die Lösung unter gutem Rühren bei 10—20° Kalisalpeter ein, setzt das Rühren noch 2 Stunden fort und gieſst alsdann in Wasser, so scheidet sich in quantitativer Ausbeute die Nitrooxyazobenzolsulfosäure aus.

SEITZ[4] kam zu einer Dinitroverbindung des *β*-Naphtochinaldins, als er das trockene salpetersaure Salz der Base in englische Schwefelsäure eintrug.

Sind die Körper sehr schwer nitrierbar, so verfährt man auch so, daſs man sie mit der Schwefelsäure etwa auf 100° erwärmt und alsdann die berechnete Menge Salpeter zugiebt.

Über die Gewinnung der Nitrokörper aus den stark sauren Lösungen, in welchen sie entstehen, wäre folgen-

---

[1] *Ann.* 262. 136. — [2] *B.* 23. 795. — [3] *D. R.-P.* 61571.
[4] *B.* 22. 257.

es zu sagen. Erwähnt ist bereits worden, daſs sich manche von ihnen direkt krystallisiert abscheiden, die meisten aber durch Eingieſsen der sauren Lösung in Wasser gewonnen werden, in welchem sie unlöslich zu sein pflegen. Treten diese beiden Fälle nicht ein, so werden sich die Nitroverbindungen aus ihrer wässerigen Lösung mit Äther ausschütteln lassen. Zur Vermeidung dieser Arbeit, oder falls das Ausschütteln nicht angänglich, kann man die Salpetersäure vorsichtig auf dem Wasserbade abdampfen, indem man von Zeit zu Zeit Alkohol zusetzt, um Konzentrierung der Säure zu vermeiden. Oder man neutralisiert die Säure mit Natriumkarbonat, bevor man zum Abdampfen schreitet, und extrahiert den getrockneten Rückstand mit Alkohol, Äther etc.

Suida und Plohn[1] hatten Äthylphenol durch Einfließenlassen in rauchende Salpetersäure nitriert und verdünnten darauf mit Wasser. Der gröſste Teil des Nitroäthylphenols fiel aus; den in Wasser gelösten Rest gewannen sie so, daſs sie die Lösung nach Neutralisation mit Ammoniak mit Bleizuckerlösung fällten. Der erhaltene Niederschlag war sehr explosiv und wurde deshalb in feuchtem Zustande durch Säurezusatz wieder zerlegt.

eltener zur Nitrierung verwendete Methoden.

Allgemein verwendbar ist die Methode den zu nitrierenden Körper in Eisessig zu lösen und in die Lösung die beim Erhitzen von Bleinitrat entstehenden Dämpfe einleiten.

Oxydation von Nitrosokörpern muſs ebenfalls Nitroprodukt liefern. So behandelte Schraube[2] Nitrosodimethylanilin mit einer alkalischen Lösung von Ferricyankalium und mit einer solchen von Kaliumpermanganat. Auf beide Arten kam er zum Nitrodimethylanilin, welches er aus den Lösungen mit Äther extrahierte. Da das Nitrodimethylanilin sich nur schwer mit Äther ausschütteln läſst, empfiehlt Wurster,[3] der die Methode mit Kaliumpermanganat wiederholte, die Masse auf dem Wasserbade

[1] *M. Ch.* 1. 182. — [2] *B.* 8. 620. — [3] *B.* 12. 529.

zur Trockene zu bringen und hernach mit Benzol
zuziehen.

$$C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{NO} + O = C_6H_4<^{N(CH_3)_2}_{NO_2}.$$

Auch Natriumnitrit vermag in saurer Lösung
trierend zu wirken. So liefs NIEMENTOWSKY[1] zu e
Lösung von Tetramethyldiamidotoluol in Eisessig Natri
nitritlösung fliefsen, solange noch eine Trübung entsta
Die durch Umkrystallisieren aus Petroläther gerein
Abscheidung erwies sich statt des erwarteten Nitrosan
als Mononitrotetramethyldiamidotoluol.

$$(1)CH_3.C_6H_2\begin{cases}(3)N(CH_3)_2\\(4)N(CH_3)_2;\\(?)NO_2\end{cases}$$

es hatte also einfache Nitrierung stattgefunden.

DENINGER[2] nitrierte ebenfalls mit Erfolg Amine
phenolartige Körper durch nascierende salpetrige Sä
Die Amine gehen hierbei natürlich durch ihre Dia
verbindungen hindurch gleich weiter in Phenole über

Die Ausbeuten, welche sehr gute sein können, hän
durchaus von den Versuchsbedingungen ab. Für An
verfährt man am besten folgender Art: 10 g Ani
20 ccm englische Schwefelsäure und 80 ccm Wasser wer
zusammengebracht und unter 15° abgekühlt. Dann se
man ca. 300 g käufliches Natriumnitrit in 100 ccm Wa
gelöst so zu, dafs das erste Drittel unter Abkühlung,
Rest aber ziemlich rasch und, ohne zu kühlen, zufliefst.
Lösung wird in einem grofsen Gefäfse in ein kochen
Wasserbad gestellt und sofort kochende, mäfsig verdün
Schwefelsäure (50 ccm Säure und 50 ccm Wasser)
schnell, als es die heftige Einwirkung gestattet, zugegel
Sobald die Reaktion vorüber, destilliert man mit Was
dämpfen die entstandene Orthoverbindung ab. Du
Umkrystallisieren aus Wasser oder Salzsäure gewinnt
aus dem Rückstand die Paraverbindung. Ausbeute 4
Ortho- und 3,3 g Paranitrophenol.

Arbeitet man mit Körpern, deren Parastelle be
ist, z. B. Parabenzidin oder Paratolidin, so wird

[1] *B.* 20. 1890. — [2] *J. pr. Ch.* 148. 298.

usbeute fast die theoretische. So lieferten 50 g Tolidin a. 70 g Dinitrodikresol.

Suspendiert man Salicylsäure in Wasser und giebt o viel Natriumnitrit zu, dafs auf 1 Mol. der ersteren ! Mol. Nitrit kommen, so löst sich nach und nach lie Salicylsäure. Setzt man dann so lange konzentrierte Schwefelsäure zu, bis sich die Flüssigkeit auf 60° erwärmt hat, und erhitzt weiter auf dem Wasserbade, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, so scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge von Salicylsäure und asymmetrischer Nitrosalicylsäure ab; die Ausbeute an letzterer beträgt 80%. Noch bessere Ausbeute erzielt man beim Arbeiten in eisessigsaurer Lösung; aus 10 g Salicylsäure werden so 11 g Nitrosäure erhalten.

Später teilte im Anschlufs hieran DENINGER[1] mit, lafs, während man bekanntlich durch Salpetersäure aus ler Salicylsäure fast nur die asymmetrische Nitrosäure 'om Schmelzpunkt 228° erhält und die isomere Säure 'om Schmelzpunkt 144° sich nur in geringer Menge ildet, man nach seinem Verfahren die eine oder die ndere dieser beiden Verbindungen, und dazu in weit esserer Ausbeute als bisher, erhalten könne. Auch aus er Paraoxybenzoesäure bekommt man nach seiner Art es Arbeitens die entsprechende Nitrosäure ($COOH.NO_2.$)H—1.3.4.) in einer Ausbeute von 90% der Theorie. Zur Gewinnung der *as-m*-Nitrosalicylsäure ($COOH.OH.$ NO_2.—1.2.5.) verrührt man 100 g Salicylsäure mit 30 g Natriumnitrit und 150 ccm Wasser und giebt hierzu angsam 1.2 l Schwefelsäure (spez. Gew. 1.52), welche icht über 15° warm sein darf. Nach ca. 4 Stunden vird auf 50° erwärmt und dann noch einige Zeit tehen gelassen, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, worauf man auf dem Wasserbade erhitzt. Die eim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle sammelt man uf dem Filter, krystallisiert sie zweimal aus Wasser um, nd erhält so 85 g der Nitrosäure.

---

[1] *J. pr. Ch.* 150. 550.

Wenn man 100 g Salicylsäure mit 170 g Natriumnitrit und 150 ccm Wasser mischt und hierzu rasch 1 l Schwefelsäure (spez. Gew. 1.52) von 60° giebt, mufs man wegen der überaus heftigen Reaktion ein grofses Gefäfs nehmen, welches die ganze Zeit auf einem kochenden Wasserbad stehen soll. Ist die Masse inzwischen nicht rot geworden, so setzt man noch ca. 100 ccm englische Schwefelsäure zu. Filtriert man nach dem Erkalten das Ausgeschiedene ab, löst es in Wasser und kocht längere Zeit mit Tierkohle, wobei zugleich das entstandene Nitrophenol fortgeht, so erhält man nach nochmaligem Krystallisieren aus Wasser 70 bis 80 g der *v-m*-Nitrosalicylsäure (Schmelzpunkt 144).

Goldschmidt[1] nitrierte Pyren in der Hoffnung Isomere der bekannten Nitroprodukte zu erhalten, so, dafs er den in Äther gelösten reinen Kohlenwasserstoff über eine mäfsig konzentrierte Lösung von Kaliumnitrit schichtete und aus einem Tropftrichter langsam sehr verdünnte Schwefelsäure einfliefsen liefs. Er erhielt aber nur bereits bekanntes Dinitropyren neben wenig Monoverbindung.

Griess wies im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Diazokörper nach, dafs sie beim Erwärmen mit Salpetersäure in zweifach nitrierte Phenole übergehen. Daraus erklärt sich, dafs, wenn man Amide mit überschüssiger Salpetersäure kocht, man Dinitrophenole erhält. Zuerst hat Ballo[2] diese Reaktion aufgefunden und bemerkt, dafs sich Naphtylamin mit Salpetersäure von selbst erhitzt und das Endprodukt der Einwirkung Binitronaphtol ist. Er stellte jener Zeit die merkwürdige Gleichung auf

$$C_{13}H_7NH_2 + 3NO_3H = C_{10}H_5{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{(NO_2)_2}{OH} + NO_3NH_4 + H_2O.$$

Die Ausbeute des Verfahrens ist speziell bei diesem Körper eine so vorzügliche, dafs er noch heute nach dieser Reaktion technisch dargestellt werden soll.

---

[1] *M. Ch.* 2. 580. — [2] *Z. Ch.* 1870. 51.
[3] *B.* 18. 1338.

Nölting und Wild[1] versuchten dann, ob bei Anndung von nur 1 Mol. Salpetersäure auf den Diazorper sich Monitrophenole bilden würden. Der Erfolg stätigte ihre Erwartungen. Sie führten das Anilin folgender Art in Monitrophenol über. Nachdem 3 g desselben in 150—200 g konzentrierter Schwefelure und 2 l Wasser gelöst waren, wurden zu der mit is gekühlten Lösung 69 g Natriumnitrit gegeben. inige Zeit später wurden 119 g Salpetersäure von .335 spez. Gew. (= 63 g HNO_3) hinzulaufen gelassen, nd hierauf das Ganze am Rückflufskühler bis zum ufhören der Stickstoffentwickelung erhitzt. Nach Umehrung des Kühlers destillierten sie alsdann das Orthoitrophenol mit den Wasserdämpfen ab; im Rückstand leibt das Paranitrophenol, welches durch einmaliges Jmkrystallisieren aus Wasser rein erhalten wird. Von eiden Isomeren erhält man etwa die gleichen Mengen n vorzüglicher Ausbeute. Die Umsetzung erfolgt nach er Gleichung

$$C_6H_5N:N.SO_4H + HNO_3 = C_6H_4(NO_2)OH + N_2 + H_2SO_4.$$

Paratoluidin gab ebenfalls gute, Orthotoluidin mäfsige nd Naphtylamin geringe Ausbeute.

Fittica[1] nitrierte, um zur vierten (!) Nitrobenzoesäure u kommen, seine Benzoesäure so, dafs er 1 Mol. erselben in wasser- und alkoholfreiem Äther löste und ie mit 1 Mol. Äthylnitrat vermischte Lösung in onzentrierte, nicht rauchende Schwefelsäure eintröpfeln iefs. Es bildete sich auch viel Nitrobenzoesäureester ı. s. w. Auf dieselbe Art nitrierte er Benzaldehyd.

Sandmeyer[2] hat es nach seiner Methode sogar ermögicht Amidogruppen aromatischer Verbindungen in Nitrogruppen überzuführen: 9 g Anilin, 50 g Wasser und 0 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) wurden gemischt und llmählich unter Kühlung 15 g Natriumnitrit, gelöst in 0 ccm Wasser, zugesetzt. Die so erhaltene Lösung wurde ngsam zu einer in einem Kolben befindlichen Kupferxydulmischung gegossen; das Ganze blieb 1 Stunde

[1] *J. pr. Ch.* 125. 189. — [2] *B.* 20. 1494.

stehen, weil die Stickstoffentwickelung so lange andauerte. Durch Destillation wurden schliesslich 5 g Nitrobenzol gewonnen.

Die zu derartigen Umsetzungen nötige Kupferlösung gewinnt er so: 50 g krystallisierter Kupfervitriol (2 Mol.) und 15 g gewöhnlicher Traubenzucker werden in 100 ccm Wasser durch Erhitzen gelöst und zu der siedenden, eben vom Feuer genommenen Flüssigkeit eine erkaltete Lösung von 20 g Natron in 60 g Wasser auf einmal zugesetzt. Sobald unter Umschütteln alles Kupfer in Kupferoxydul verwandelt ist, wird rasch abgekühlt, und die Mischung zur Abstumpfung des unverbrauchten Natrons bis zur neutralen oder schwach sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt.

Schliesslich soll noch bemerkt werden, dafs Ihrfeld[1] gefunden hat, dafs bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzolsulfonamidoessigsäure

$$HOCOCH_2NHSO_2C_6H_5$$

keine Nitro-, sondern eine Nitrosoverbindung

$$HOCOCH_2NNOSO_2C_6H_5$$

entsteht.

Nitrokörper der Fettreihe.

Zu Nitrokörpern der Fettreihe kann man, wie schon erwähnt, nur durch doppelte Umsetzung mit sapetrigsaurem Silber, an dessen Stelle nach Kolbe[2] für manche Zwecke auch salpetrigsaures Kalium verwandt werden kann, kommen.

Die Methode rührt von V. Meyer[3] her. Die wenigen vorher erhaltenen aliphatischen Nitrokörper finden sich auf den ersten Seiten seiner Arbeit zusammengestellt.

Die Darstellung des Silbernitrits erfolgt nach ihm zweckmäfsig so: konzentrierte Lösungen von Silbernitrat (2400 g) und Kaliumnitrit (1500 g) werden lauwarm miteinander gemischt und erkalten gelassen. Der Niederschlag von Silbernitrit ist dann leicht und schnell

[1] *B.* 22. *R.* 692. — [2] *J. pr. Ch.* 113. 427. — [3] *Ann.* 171. 18.

waschbar. Die Darstellung des Nitroäthans führt er folgender Weise aus:

2090 g so dargestelltes Silbernitrit wurden in einen räumigen Rundkolben gebracht, der mit einem doppelt rchbohrten Kork geschlossen war. Vermittelst der einen urchbohrung ist er mit einem großen und weiten aufärts gerichteten Kühler verbunden; durch die andere geht er Scheidetrichter, welcher zur Aufnahme des Jodäthyls ient. Silber und Jod können bei diesen Versuchen icht durch billigere Materialien ersetzt werden. Bei nwendung von Bleinitrit gelang die Reaktion nicht. Bromäthyl, Chloressigester, Äthylenbromid wirken auch eim Kochen nicht auf Silbernitrit ein.

Es wurden nun 1700 g Jodäthyl allmählich zum Silbernitrit fließen gelassen, und zwar ganz ohne den Kolben zu bewegen, was für die allmähliche Durchdringung des Nitrits sehr zweckmäßig ist. Das Jodür wurde ohne äußere Kühlung in solchen Intervallen zugelassen, daß die Flüssigkeit fortdauernd lebhaft kochte, aber doch nicht zu rasch, um ein Übersteigen zu vermeiden. Schließlich wird noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt. Bei dieser Art des Verfahrens bleibt die lästige Bildung von kompakten Klumpen Silbernitrit aus, und ist ein Vermischen des Nitrits mit Sand, welches die Wiedergewinnung des Silbers so außerordentlich erschwert (da der Sand beim Schmelzen des Jodsilbers mit Soda ein Überschäumen durch Kohlensäureentwickelung fast unvermeidlich macht), alsdann ganz überflüssig. Durch fraktionierte Destillation wurde das Nitroäthan erhalten. Man erhält fast bei allen Versuchen 50% der theoretischen Menge Nitroäthan, und es scheint, daß bei der Reaktion nahezu gleiche Mengen von Äthylnitrit und Nitroäthan entstehen. Während mit Äthyljodid sich also die Umsetzung vollzog, versagte sie beim Allyljodid, Methylenjodid und ähnlichen Verbindungen. Es resultierten stickstoffhaltige Öle, die nicht zu reinigen möglich schien. 20 Jahre später fand dann Meyer, daß solche Öle auf Zusatz von Natriumäthylat (das damals nicht versucht wurde) die Natriumverbindung des Nitrokohlenwasser-

stoffes sofort in reinem Zustande liefern, und führte die experimentelle weitere Untersuchung zusammen mit ASKENASY[1] aus. Jodallyl ward mit dem zwei- bis dreifachen Volum Äther verdünnt und dann mit Silbernitrit umgesetzt. Die fast farblose Lösung des Reaktionsproduktes wurde abfiltriert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach 6 Stunden hatte sich nochmals ein wenig Silbersalz abgeschieden. Dem Filtrat von diesem wurde das doppelte Volumen absoluten Alkohols zugefügt und diese Lösung nun mit absolut alkoholischem Natriumäthylat gefällt. Nachdem der Niederschlag auf Thonplatten getrocknet ist, kommt man von ihm zum Nitropropylen z. B., indem man ihn in Wasser löst, dieses mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und nunmehr ausäthert.

Die Darstellung von zweifach nitrierten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe ist nur auf Umwegen möglich.

MEYER und LOCHER erhielten beispielsweise durch Einwirkung von salpetriger Säure auf sekundäres Nitropropan das Propyl-Pseudonitrol

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C{<}^{H}_{NO_2} \\ | \\ CH_3 \end{array} + HONO = H_2O + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C{<}^{NO}_{NO_2} \\ | \\ CH_3 \end{array},$$

und dieses geht bei der Oxydation mit Chromsäure (siehe auch weiterhin) in Dinitropropan über[2]

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C{<}^{NO}_{NO_2} \\ | \\ CH_3 \end{array} + O = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C{<}^{NO_2}_{NO_2} \\ | \\ CH_3 \end{array}.$$

FORCRAND[3] hat aus bromessigsaurem Äthyl und Silbernitrit nitroessigsaures Äthyl gewonnen; die Flüssigkeit ist nach ihm so zersetzlich, daſs er sie nicht in reinem Zustande zu erhalten vermochte.

---

[1] *B.* 25. 1701. — [2] *B.* 7. 1617. — [3] *Cr.* 88. 974.

PREIBISCH[1] hat auf Veranlassung KOLBES salpetrig- ıres Kalium auf monochloressigsaures Kalium wirken ısen. 3 Teile des ersteren wurden auf 1 Teil des letzteren rwandt. Die Konzentration der Lösungen scheint ohne inwirkung auf die Ausbeute zu sein. Des starken chäumens halber nimmt man aber besser verdünnte ösungen. Bei Anwendung von 100 g Monochloressig- ıure bekommt man etwa die Hälfte, bei Verarbeitung rößerer Mengen nur etwa ein Drittel der theoretischen usbeute an „Nitrokarbol". Die sehr unbeständige litroessigsäure geht nämlich sofort in, wie wir heute agen, Nitromethan über, indem sich folgende Umsetzungs- leichungen vollziehen

$$(CH_2Cl)COOK + NOOK = KCl + (CH_2NO_2)COOK$$

nd

$$(CH_2NO_2)COOK + H_2O = CH_3NO_2 + CO_3KH.$$

BEWAD[2] kam auf sehr umständlichem Wege zu ertiären Nitrokohlenwasserstoffen der Fettreihe, und 'ILLIERS[3] hat durch Erwärmen von Äthylenbromid mit em gleichen Volumen rauchender Salpetersäure das freie 'etranitroäthylenbromid erhalten, dessen Isolierung aber echt beschwerlich ist, und auf dem merkwürdigen Wege er Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf 'ribromanilin kam LOSANITSCH[4] zu einem Spaltungs- rodukte, welches sich als Dibromdinitromethan

$$\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}$$

wies.

Oxydation.

Als Oxydationsmittel haben etwa folgende Substanzen erwendung gefunden:

Arsensäure, Azobenzol.

Baryumsuperoxyd, Bleioxyd, **Bleisuperoxyd, Braunstein, Brom.**

---

[1] *J. pr. Ch.* 116. 316. — [2] *B.* 24. 973. — [3] *Cr.* 94. 1122.
[4] *B.* 15. 472 u. 16. 2731.

Chlor, Chloranil, Chlorjod, Chlorkalk, Chlorsäure, **Chromsäure, Chromylchlorid.**
Eisenchlorid, Eisenoxydhydrat.
Hydroxylamin.
Kaliumbichromat, Kaliumchlorat, **Kaliumferricyanid,** Kaliumhydroxyd (schmelzendes), Kaliumjodat, Kaliummanganat, **Kaliumpermanganat,** Kupferacetat, Kupferlösung (alkalische), Kupferoxyd, Kupfersulfat.
Luft.
Mangansuperoxyd.
Natriumbichromat, Natriumnitrit, Natronkalk, Nitrobenzol.
Ozon.
Platinchlorid, platinierter Asbest, Platinschwarz.
Quecksilberacetat, Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat, Quecksilberoxyd.
Salpetrige Säure, Salpetersäure, Sauerstoff, Schwefelsäure, Silberacetat, Silbernitrat, Silberoxyd.
Wasserstoffsuperoxyd, Wasser (Anlagerung von).
Zinkpermanganat, Zinnchlorid,

sowie Oxydation durch Umlagerung.

Die große Zahl der praktisch versuchten Oxydationsmittel beweist, wie verschieden sich die organischen Körper gegenüber oxydierenden Agentien verhalten, und läßt es leicht verständlich erscheinen, daß häufig, je nach der Wahl der Mittel, ganz verschiedene Oxydationsprodukte erhalten werden. LIEBEN[1] hat wohl zuerst darüber einige Versuche anstellen lassen. So ließ er durch REICHARDT die Wirkung verschiedener Mittel auf lösliche Stärke untersuchen. Kaliumpermanganat in neutraler, alkalischer, saurer Lösung, ferner Chromsäure wirken zwar energisch ein, geben jedoch nur unerquickliche braune Produkte. Keinen besseren Erfolg gab die Verwendung von Chlor und Kupferlösung. Dagegen konnte durch Erwärmen der Stärkelösung mit Brom und nachheriger Behandlung mit Silberoxyd Dextronsäure

[1] *B.* 8. 1020.

erhalten werden, und verdünnte Salpetersäure lieferte in der Wärme Kohlensäure und Oxalsäure; rauchende Säure gab eine Mononitrostärke.

Anilin liefert mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure neben Ammoniak nur wenig Chinon, welches letztere mit dem Chromsäuregemisch quantitativ aus ihm zu erhalten ist. Kaliumpermanganat oxydiert es in alkalischer Lösung zu Azobenzol, Ammoniak und Oxalsäure, in saurer Lösung zu Anilinschwarz und letzteres geht bei energischer Oxydation in Chinon über, in neutraler Lösung entsteht aufser Azobenzol Nitrobenzol. Durch Behandlung mit Chlorkalk bei Siedetemperatur geht es ebenfalls in Nitrobenzol über. Wasserstoffsuperoxyd oxydiert es in Anwesenheit von schwachen Säuren zu Ammoniak und Dianilidobenzochinonanilid, in Gegenwart starker Säuren entsteht wahrscheinlich ein Indulinkörper.

SCHMIEDEBERG und HARNACK[1] teilen mit, dafs ihre Versuche Cholin mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure zu oxydieren, negativ ausfielen, während es ihnen bei Anwendung von konzentrierter Salpetersäure leicht gelang es in Muskarin überzuführen.

Auch ist seit langem bekannt, dafs Metaxylol (Benzolring mit CH_3 und CH_3) von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, dagegen vom Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure (Benzolring mit COOH und COOH) oxydiert wird, während Paraxylol (Benzolring mit CH_3 und CH_3) von ersterem Reagens in Paratoluylsäure (Benzolring mit CH_3 und COOH) und durch letzteres in Terephtalsäure (Benzolring mit COOH und COOH) umgewandelt wird, und

[1] *A. Pth.* 6. 101.

Methylgruppen, welche sich in der Orthostellung zu Halogenatomen am Benzolkern befinden, sollen allgemein von sauren Oxydationsmitteln[1] nur sehr schwer und langsam angegriffen werden.

Der Besprechung der einzelnen Mittel sei noch folgendes vorangeschickt:

Ist die anfangs durch die Oxydation entstehende Substanz durch Weiteroxydation leicht zerstörbar, so überschichtet man die wässerige Lösung mit einem passend gewählten Ausschüttelungsmittel, und entzieht nach jedesmaligem Zusatz des Oxydationsmittels den entstandenen Körper durch Ausschütteln der weiteren Einwirkung. In solchen Fällen kann die Zugabe von Eis, um die Temperatur niedrig zu erhalten, von grofsem Nutzen sein.

Ist der oxydierte Körper mit Wasserdampf flüchtig, so wird man diesen während der Zugabe des Oxydationsmittels durch die Flüssigkeit leiten.

In manchen Fällen ist der geistvolle Ersatz einer Oxydation durch eine andere an ihrer Stelle benutzte Umsetzung selbst der besten Methode ihrer Ausführung vorzuziehen (siehe S. 359).

Die **Arsensäure** wird, zumal man meist mit anderen Mitteln zu denselben Resultaten kommen kann, ihrer Giftigkeit halber nur selten benutzt. Will man sich ihrer bedienen, so geschieht es etwa in der Art, wie sie ehemals zur Fuchsindarstellung Verwendung fand. Man mengte ein Gemisch von Anilin und Toluidin[2] mit etwa $1^1/_2$ Teilen sirupdicker Arsensäurelösung vom spez. Gew. 2.06 und erhitzte das weifse Gemenge der entstandenen Arseniate langsam auf 180—190°.

Azobenzol[3] ist für die Gewinnung von Parafuchsin brauchbar, welches man erhält, wenn man Anhydroformaldehydanilin mit der 5fachen Menge Anilin und der 10fachen Menge salzsauren Anilins etwa 3 Stunden mit ihm als Oxydationsmittel auf 170—200° erhitzt. Nach-

[1] *B.* 24. 3778. — [2] FRIEDLÄNDER. *Farbenfabrikation* 31.
[3] *D. R. P.* 61146.

lem das überschüssige Anilin mit Wasserdampf übergetrieben, wird die Schmelze mit verdünnter Säure behandelt und aus der erhaltenen Lösung das Parafuchsin ausgesalzen.

Das **Baryumsuperoxyd** ist von LIPPMANN[1] zur Darstellung organischer Hyperoxyde benutzt worden. 24 g trockenes Baryumhyperoxydhydrat wurden allmählich in Benzoylchlorid eingetragen und das Ganze 2 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde die Masse zur Lösung des Chlorbaryums mit Wasser verrührt, dann mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat die Benzoesäure entfernt und der Rückstand dreimal mit viel kochendem Äther extrahiert, bis das ungelöste beim Erhitzen auf dem Platinblech ruhig abbrannte. Er gewann so 53 bis 5°/o der theoretischen Ausbeute an Benzoylhyperoxyd.

Mit **Bleioxyd** oxydiert man so, daſs man die zu oxydierende Substanz mit dem Oxyd mischt und aus einer Retorte destilliert, oder sie über das erhitzte Oxyd leitet. Als WITTENBERG und MEYER[2] z. B. Benzildampf über erhitztes Bleioxyd leiteten, erhielten sie so Benzophenon

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CO \\ | \\ C_6H_5 - CO \end{matrix} + PbO = CO_2 + Pb + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CO,$$

und BEHR und VAN DORP[3] bekamen auf dem gleichen Wege aus Acenaphten Acenaphtylen

$$C_{10}H_{16} < \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + PbO = H_2O + Pb + C_{10}H_{16} < \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}.$$

Die oxydierende Eigenschaft des **Bleisuperoxydes**[4] wird meist so zur Geltung gebracht, daſs man Lösungen des zu oxydierenden Körpers in der Kälte mit ihm zusammenbringt oder mit ihm kocht. Es ist eines der

[1] *M. Ch.* 5. 561. — [2] *B.* 16. 502. — [3] *B.* 6. 753.

[4] Bleisuperoxyd erhält man nach FEHRMANN (*B.* 15. 1882) am reinsten durch Versetzen einer konzentrierten warmen Chlorbleilösung (50—60°) mit Chlorkalklösung, von der man so lange zugiebt, bis sie in einer filtrierten Probe keine braune Färbung mehr erzeugt. Nach dem Filtrieren wäscht man unter Luftabschluſs gut aus. Trocken bildet es ein fast schwarzes Pulver, doch läſst es sich am besten im feuchten Zustande aufbewahren.

brauchbarsten Mittel zur Überführung von Leukokörpe in ihre Oxydationsstufe. So werden z. B. nach eine Patent[1] 100 Teile einer Leukosulfosäure in 4 Teilen Wasser und 31 Teilen Natronlauge von 40° gelöst. Andererseits werden 120 Teile Bleisup oxyd von 34% Gehalt an PbO_2 mit 1500 Teilen Wass fein verrührt und hierzu unter gutem Umrühren zue die unter 20° abgekühlte Lösung der Leukosulfosäu sodann eine 20° kalte Auflösung von 45 Teilen Schwef säure von 66° B. in 300 Teilen Wasser schnell hinzulauf gelassen. Nach kurze Zeit fortgesetztem Rühren wi das Oxydationsprodukt mit einer Auflösung von 30 Teil Soda in 200 Teilen Wasser neutralisiert. Vom Ble niederschlag wird abfiltriert und aus dem Filtrat d Farbstoff mit festem Kochsalz ausgefällt.

Sehr merkwürdig ist die Beobachtung von GLÄSE und MORAWSKY,[2] dafs es, wenn es auf stark verdünn alkalische Lösungen von Alkohol, Glykol, Rohrzucker et wirkt, nach der Gleichung

$$C_2H_6O_2\,(\text{Glykol}) + O_2 = H_2 + 2CO_2H_2$$

Veranlassung zur reichlichen Bildung von Wasserstoffg und Ameisensäure giebt.

Braunstein wird zu Oxydationen seltener als d künstliche Mangansuperoxyd und dessen Hydrat verwende E. und O. FISCHER[3] oxydierten damit die Leukobase d Malachitgrüns, indem sie die verdünnte, schwach schwef saure Lösung derselben mit fein verteiltem Braunste (oder Manganoxyd) in der Kälte behandelten.

SCHMIDT und WILHELM[4] versetzten eine sieden Lösung von 5 g Hydrastin in 75 ccm Wasser und 5 cc Schwefelsäure allmählich mit 7.5 g fein gepulvertem Brau stein, erhielten so lange im Sieden als Gasentwickelun bemerkbar war, und filtrierten hierauf. Nach dem Erkalte erstarrte das Ganze zu einem Brei von Krystallen, di sich als Opiansäure erwiesen, während in der Mutterlaug sich das Hydrastinin fand.

---

[1] *D. R.-P.* 50782. — [2] *M. Ch.* 10. 578. — [3] *B.* 12. 796.
[4] *Ar.* 1888. 347.

DONATH[1] fand, dafs Alkohol, welcher in Dampfform ber auf 150—360° erhitzten Braunstein geleitet wird, rofsenteils in Aceton übergeht.

Zu sehr auffälligen Resultaten kam CARIUS[2] mit diesem littel. Als er nämlich Kolben mit einem völlig erkalteten emisch von 600 g reiner Schwefelsäure und 120 ccm Vasser, 100 g Benzol und 100 g fein gepulvertem Braunstein beschickte und diese schüttelte, bis sich eine mulsion bildete — wobei er durch Einstellen in Wasser afür sorgte, dafs die Temperatur nicht über 20° stieg —, atten sich nach einigen Tagen namentlich folgende xydationsprodukte gebildet: Ameisensäure, Benzoesäure nd Phtalsäure. Eine sichere Erklärung dieses Vorganges st bisher nicht gegeben worden.

DÖBEREINER[3] beobachtete zuerst, dafs sich beim Kochen on Weinsäurelösung mit Braunstein und Schwefelsäure, Kohlensäure und Ameisensäure bilden. Nach LIEBIG immt man 100 g Stärke, 370 g Braunstein, 300 g chwefelsäure und 300 ccm Wasser und erhält 33,5 g Ameisensäure, die 5 Teile trockenes Natriumkarbonat bsättigen. Weit vorteilhafter erhält man jetzt bekanntich die Ameisensäure nach BERTHELOTS[4] Verfahren aus Oxalsäure, aber die Gewinnung von Ameisensäureester m Grofsen soll immer noch folgender Art erfolgen:[5] Man giebt in einen Apparat 4,5 kg Stärkemehl und 14,5 kg Braunstein von mindestrens 85%, und läfst alsdann eine erkaltete Mischung von 14 kg H_2SO_4, 2,5 l Wasser und 7,5 kg Spiritus von 80% hinzulaufen. Nachdem der Prozefs durch Anwärmen eingeleitet ist, ist äufsere Wärmezufuhr fürs erste unnötig. Anfangs destilliert Weingeist, dann der Ameisensäureester des Handels, dessen freie Säure man durch Kalkmilch abstumpft. Erwärmt man schliefslich wieder das Destillationsgemisch, so geht jetzt eine an Ameisensäure sehr reiche Flüssigkeit über.

Brom wird sowohl in wässeriger als auch in alkalischer Lösung zu Oxydationen verwendet und liefert Produkte,

---

[1] *Ch. Z.* 1888. 1191. — [2] *Ann.* 148. 51. — [3] *Ann.* 3. 144.
[4] *Ann.* 98. 139. — [5] *Dingl. polyt. Journ.* 187. 402.

welche oftmals mit anderen Mitteln nicht zu erhalten sind. Seine Brauchbarkeit, um zu krystallisierten Oxydationsprodukten aus Zucker zu kommen, konstatierte zuerst Hlasiwetz.[1] Er erhitzte 1 Mol. Milchzucker mit 4 Mol. Brom und Wasser im Einschuſsrohr auf 100°, entbromte hernach durch Silberoxyd oder Bleioxyd, entfernte das gelöste Metall aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und konnte die Säure schlieſslich in Form ihres Ammoniaksalzes krystallisiert erhalten. Später[2] erhielt er sie dann selbst krystallisiert und stellte die Zusammensetzung der „Jsodiglykoläthylensäure" als der Formel $C_6H_{10}O_7$ entsprechend fest. Auch Grieshammer[3] erhielt auf diesem Wege aus Rohrzucker mittelst Brom eine Säure $C_6H_{10}O_7$.

Blomstrand[4] hat zu gleicher Zeit wie Hlasiwetz Oxydationsversuche mit Brom, und zwar auch an Körpern, denen wir jetzt einen ringförmigen Atomkomplex zuschreiben, gemacht. Seine Anschauungen über dessen Einwirkung auf diese, die dabei in Säuren übergehen sollten, sind jetzt bereits historisch interessant.

Fischer hat aber erst den wahren Wert dieses Oxydationsmittels für die Aufklärung der Verhältnisse und für Synthesen in der Zuckergruppe erkannt, und die brauchbare Art seiner Verwendung für diesen Zweck festgestellt. Er kam z. B. mit Meyer[5] zur Laktobionsäure, als sie 1 Teil Milchzucker in 7 Teilen Wasser lösten und dazu bei Zimmertemperatur 1 Teil flüssiges Brom gaben. Bei öfterem Umschütteln löste sich das letztere im Laufe von 24—48 Stunden. Nach weiteren 2 Tagen wird der gröſsere Teil des unveränderten Broms aus der lauwarmen Lösung durch einen starken Luftstrom ausgetrieben, und der Rest durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Kühlung zu Bromwasserstoff reduziert. Der gröſste Teil von diesem wurde durch Kochen mit Bleiweiſs, der Rest mit Silberoxyd entfernt. Nach nochmaliger Behandlung mit Schwefelwasserstoff bleibt schlieſslich ein Filtrat, welches die Laktobionsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ enthält.

---

[1] *Ann.* 119. 281. — [2] *Ann.* 122. 109. — [3] *Ar.* 1879. 193.
[4] *Ann.* 123. 250. (1862). — [5] B. 22. 362.

Die Gewinnung der Glycerose, also eines synthetischen Kohlehydrats, ermöglicht er[1] auf folgende Weise: Er löst 10 g Glycerin und 35 g krystallisierte Soda in 60 ccm warmem Wasser, kühlt auf Zimmertemperatur ab und gieſst 15 g Brom hinzu. Dieses löst sich beim Umschütteln, und sofort beginnt die Entwickelung von Kohlensäure; die Reaktion ist nach einer halben Stunde beendet $C_3H_8O_3 + O = C_3H_6O_3 + H_2O$, und jetzt enthält die Lösung reichliche Menge von FEHLINGsche Lösung reduzierender Glycerose $C_3H_6O_3$.

Sie aus dieser Lösung mittelst Phenylhydrazin als Glycerosazon zu isolieren, ist eine sehr schwere Aufgabe; dagegen fand er in der Behandlung von Bleiglycerat mit trockenem Brom einen **Ersatz des Oxydationsverfahrens,** welches ihm[2] fast reine Glycerose in befriedigender Ausbeute lieferte.

$$C_3H_6O_3Pb + 2Br = C_3H_6O_3 + PbBr_2.$$

Das Bleiglycerat, in welchem also an der Stelle der wegzuoxydierenden Wasserstoffatome sich Metall befindet, dessen Vereinigungsbestreben mit dem Halogen durch eine verhältnismäſsig einfache Umsetzung zu dem Produkt zu kommen gestattet, welches der Oxydationsprozeſs nur schwierig liefert, erhielt er durch Einwirkung von bei 100° getrocknetem Bleihydroxyd auf 85%iges Glycerin in der Siedehitze, Ausfällen mit Alkohol u. s. w.

KILIANI und KLEEMANN[3] versetzten eine kalte Lösung von 1 Teil Stärkezucker in 5 Teilen Wasser mit 2 Teilen Brom und lieſsen unter häufigem Umschütteln ca. 36 Stunden stehen, nach welcher Zeit alles flüssige Brom verschwunden war. Hierauf erhitzten sie die Flüssigkeit unter beständigem Rühren über freier Flamme bis zum Verschwinden des Bromgeruches. Nach dem Erkalten verdünnten sie wieder auf das ursprüngliche Volumen, bestimmten in einem abgemessenen Teil der Flüssigkeit den Bromgehalt, berechneten hieraus, wieviel Bleikarbonat zur Neutralisation der gesamten Bromwasserstoffsäure nötig sei, und

[1] *B.* 23. 2125 und 20. 3385. — [2] *B.* 21. 2634. — [3] *B.* 17. 1298.

fügten diese Quantität in kleinen Portionen zu der in einem Kolben befindlichen kalten Flüssigkeit, welche dann in einer Schale auf freiem Feuer auf die Hälfte eingedampft wurde. Nach 24 Stunden filtrierten sie vom Bromblei ab, das mit kaltem Wasser nachgewaschen wurde. Zum mit Wasser verdünnten Filtrat giebt man nunmehr so viel aufgeschlemmtes Silberoxyd, bis alles noch vorhandene Brom völlig ausgefällt ist, entfernt aus ihm Reste von Silber und Blei durch Schwefelwasserstoff, und kocht die Lösung der jetzt als solche in ihr vorhandenen freien Glukonsäure mit kohlensaurem Kalk, wonach beim Erkalten der durch Eindampfen konzentrierten Flüssigkeit sich etwa 70 g rohes glukonsaures Calcium $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$, wenn man 100 g Stärkezucker in Arbeit genommen hat, ausscheiden.

Reformatzky[1] gelang es nicht, das erste Oxyd des fünfwertigen Alkohols aus Diallylkarbinol $C_7H_{11}O(OH)_3$ nach dieser Methode weiter oxydieren.

Rosenthal[2] löste im Anschluſs an einen Versuch von Gabriel[3] 3.5 g Propylenpseudothioharnstoff in 200 ccm Wasser, neutralisierte mit Bromwasserstoffsäure und fügte 500 ccm Bromwasser hinzu, die eine Fällung hervorriefen. Dann ward so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung wieder klar geworden war, und nur durch überschüssiges Brom rötlich gefärbt erschien. Nach dem Eindunsten hinterlieſs sie einen Sirup, der in wenig heiſsem Wasser gelöst wurde, aus dem sich beim Stehen Krystalle von β-Methyltaurokarbaminsäure ausschieden. Ausbeute 2.4 g.

$$\begin{matrix} CH_3.CH - S \\ | \\ CH_2 - NH \end{matrix} \!\!>\! C:NH + H_2O + O_3 = \begin{matrix} CH_3.CH.SO_3H \\ | \\ CH_2.NH.CO.NH_2. \end{matrix}$$

Man kann aber bei dieser Art der Oxydation sehr leicht zu bromhaltigen Körpern kommen, wie es Prager[4] bei einem Oxydationsversuch von *n*-Phenylpropylen-*ψ*-thioharnstoff erging.

---

[1] *J. pr. Ch.* 149. 71. — [2] *B.* 22. 2987. — [3] *B.* 22. 1142.
[4] *B.* 22. 2993.

BEHREND und ROOSEN[1] übergossen 4 g Isobarbitursäure mit 30 ccm Wasser und fügten unter lebhaftem Umrühren so lange Brom zu, bis bleibende Rotfärbung eintrat. Aus der Lösung erhält man quantitativ teils durch Auskrystallisieren, teils durch Verdunsten über Schwefelsäure, das Oxydationsprodukt die Isodialursäure

$$C_4H_4N_2O_3 + Br_2 + 3H_2O = \underset{\text{Isodialursäure.}}{(C_4H_4N_2O_4 + 2H_2O)} + 2HBr$$

Oxydationen mit Brom in alkalischer Lösung vermögen ebenfalls geradezu quantitativ zu verlaufen, wie es die Angaben eines Patentes erweisen.[2] Danach werden 15 Teile Benzylidenaceton mit einer Lösung von 48 Teilen Brom in 650 Teilen 4%iger Natronlauge auf dem Wasserbade gelinde erwärmt; sobald in der Flüssigkeit keine unterbromige Säure mehr nachgewiesen werden kann, hat sich die Umsetzung in Zimmtsäure vollzogen; sie verläuft nach der Gleichung

$$C_6H_5CH:CH.CO.CH_3 + 3NaOBr$$
$$= C_6H_5CH:CH.COONa + CHBr_3 + 2NaOH$$

(siehe auch bei Chlorkalk).

FISCHER und HESS[3] oxydierten Methylindol durch Natriumhypobromit zu Methylpseudoisatinsäure; dabei bildet sich zuerst ein Halogenderivat des Methylindols, welches aber bei der Behandlung mit alkoholischem Kali direkt in ein Salz der Methylpseudoisatinsäure übergeht.

Vermittelst **Chlor** kamen HLASIWETZ und HABERMANN[4] vom Traubenzucker zur Glukonsäure. Zu deren Gewinnung leiteten sie mehrere Tage lang durch eine verdünnte aus 100 g Substanz bereitete Traubenzuckerlösung Chlorgas. Nachdem der Überschuſs desselben durch einen Luftstrom weggesogen war, entchlorten sie die Flüssigkeit mittelst Silberoxyds, und durch Absättigen des Filtrats mit den Karbonaten des Baryums, Cadmiums, Calciums und Zinks kamen sie zu den entsprechenden Salzen der von ihnen auf diesem Wege gewonnenen Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$.

---

[1] *Ann.* 251. 242. — [2] *D. R.-P.* 21162. — [3] *B.* 17. 563.
[4] *Ann.* 155. 123.

ZINCKE und KÜSTER oxydierten die $\gamma{:}\gamma$-Hexachlor-R-pentenoxykarbonsäure

$$\begin{array}{l} CCl-CCl_2 \\ \| \qquad\qquad\quad \rangle C.OH.COOH \\ CCl-CCl_2 \end{array}$$

in der Art, daſs sie sie in kaltem Wasser lösten, Chlor einleiteten, und die Flüssigkeit dann langsam im Wasserbade unter weiterem Einleiten des Gases erwärmten. Bald tritt milchige Trübung ein, man erhitzt noch kurze Zeit und läſst dann erkalten, wobei sich eine krystallinische Masse absetzt, die sich aus Benzin umkrystallisieren läſst. Sie stellt in fast quantitativer Ausbeute das zur Säure gehörige Keton dar.

Das jetzt häufig zu Oxydationen verwendete **Chloranil** stellt man am besten nach der Vorschrift von GRÄBE[1] dar.

Man behandelt zu dem Zweck salzsaures Paraphenylendiamin mit Kaliumchlorat und Salzsäure und erhält so direkt ein gelb gefärbtes Produkt, welches keinen Stickstoff mehr enthält, und das aus einem Gemenge von 3 Teilen Tetrachlor- und 1 Teil Dichlorchinon — eine für die Oxydationszwecke direkt brauchbare Mischung — besteht. Reines Chloranil ist bekanntlich Tetrachlorchinon.

Man benutzt es meist in Alkohol,[2] Eisessig[3] oder Äther[4] gelöst, resp. in alkoholischer mit Essigsäure angesäuerter Lösung. So wird nach LEVI die Leukobase des Thiophengrüns, das Tetramethyldiamidodiphenylthiënylmethan, durch eine alkoholische Lösung des Chloranils in Thiophengrün übergeführt. Malachitgrün[5] entsteht durch Erwärmen des von Chlorzink befreiten Kondensationsproduktes von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit ½—1 Teil Chloranil auf 50—60°. Aus der Farbstoffschmelze werden durch warme verdünnte Natronlauge das Chloranil, resp. seine Reduktionsprodukte, gechlorte Hydrochinone, entfernt.

---

[1] *Ann.* 263. 19. — [2] *B.* 20. 515. — [3] *B.* 19. 760.
[4] *B.* 24. 1707. — [5] *D. R.-P.* 11412.

Von Miller und Plöchl[1] weisen speziell darauf hin, ie schwer es oft ist, gerade für die Oxydation von eukobasen das richtige Oxydationsmittel zu finden.

Chlorjod ist von Poirrier und Chappat[2] zur Oxyation von Methylanilin empfohlen worden. Man verendet es entweder, nachdem es mit dem 5—6fachen eines Gewichtes an Wasser versetzt ist, oder benutzt ein asselbe erzeugendes Gemisch (?). Nach der Spezialorschrift sollen 100 Teile Methylanilin mit 20 Teilen od und 20 Teilen Kaliumchlorat behandelt, oder auf Teil Methylanilin 3 Teile Jodquecksilber und 1 Teil Kaliumchlorat genommen werden.

Die Verwendung des **Chlorkalks** als Oxydationsmittels ntspricht ganz der des Broms in alkalischer Lösung. Auch hier kann man leicht zu chlorhaltigen Körpern kommen (siehe den Abschnitt über das Chlorieren). Nach lem bereits erwähnten Patent[3] erwärmt man z. B. 20 Teile Orthonitrobenzylidenaceton mit 800 Teilen einer 3%igen wässerigen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium (aus Chlorkalk und Soda herzustellen), bis sich in der Flüssigkeit keine unterchlorige Säure mehr nachweisen läſst. Nach der Gleichung

$$C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH.CH.CO.CH_3} + 3NaOCl$$

$$= C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH.CH.COONa} + CHCl_3 + 2NaOH$$

erhält man in quantitativer Ausbeute Orthonitrozimmt säure. Sobald sich die durch die Gleichung ausgedrückte Umwandlung des Ketons in die Zimmtsäure vollzogen hat, trennt man das gebildete Chloroform von der Flüssigkeit, versetzt diese mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt die ausgeschiedene Zimmtsäure durch Umkrystallisieren.

Meyer und Bellmann[4] wollten die oxydierende Wirkung von Chlorkalk auf Isatosäure bei Ausschluſs von Wasser untersuchen und schwemmten ihn zu dem

---

[1] *B.* 24. 1707. — [2] Französ. Brevet 71970.
[3] *D. R.-P.* 21162. — [4] *J. pr. Ch.* 141. 29.

Zweck in Chloroform auf. Neben viel Harz erhie sie eine isomere Isatosäure.

Die **Chlorsäure** ist ein selten benutztes Oxydati mittel, weil sie die Körper gar zu leicht gerad verbrennt, wie es in letzter Zeit wieder PRAG beim *n*-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff beobachtete. Handelsprodukt enthält übrigens von seiner Darstell her stets etwas Baryt, weil dieselbe nur so gefah ausführbar ist.

Noch kräftiger soll nach FEIT und KUBIERSCHKY[2] Bromsäure wirken, was für Spezialfälle verwendbar sein m

Ein dagegen außerordentlich viel verwendetes O dationsmittel besitzen wir in der **Chromsäure**, die weder als solche, oder nachdem sie aus ihren Sal durch Schwefelsäure frei gemacht ist (siehe weiterh Verwendung findet.

Die wässerige Lösung der Chromsäure läßt bei ih Verwendung Chromoxyd ausfallen, was unbequem ja selbst störend wirkt, wenn es sich um Oxydat organischer Säuren handelt, die sich teilweise mit d ausfallenden Oxyd verbinden werden.

Man verwendet deshalb fast immer Lösungen ihr in Eisessig, oder säuert wässerige Lösungen Schwefelsäure, auch wohl Salzsäure, an.

Mit Eisessig arbeitet man nach KOLBE,[3] um e ruhige Einwirkung zu erzielen, etwa so, daß man Chromsäure auf einen Trichter bringt, sie durch allmählic Übergießen mit Eisessig löst und diese Lösung zu zu oxydierenden Substanz fließen läßt.

Nach GRÄBE[4] löst man den zu oxydierenden Kör in einem Kölbchen in Eisessig auf, dessen Hals et verengt ist, an welcher Stelle sich ein Platinkonus findet. Beim Sieden des Eisessigs wird die auf Konus geschüttete Chromsäure allmählich gelöst fließt mit der kondensierten Essigsäure ins Kölbchen

SEITZ[5] versetzte die Lösung von 15 g β-α-Dimet chinolin in 20%iger Schwefelsäure mit einer erkalte

[1] *B.* 22. 2993. — [2] *Ch. Z.* 1891. 352. — [3] *J. pr. Ch.* 138.
[4] *Ann.* 201. 356. — [5] *B.* 23. 2257 und 2259.

Mischung von 27 g Chromsäure in 38 g konzentrierter Schwefelsäure und 75 ccm Wasser und erhitzte auf dem Wasserbade. Das anfangs ausgefallene Chromat wird scheinbar ziemlich rasch vom Oxydationsgemisch angegriffen, und nach zweitägigem Erhitzen ist die Flüssigkeit rein grün geworden, obgleich noch ein großer Teil des Ausgangsmaterials unangegriffen ist. Nach dem Übersättigen mit Ammoniak ward dieser mit Wasserdampf übergetrieben, und das Filtrat vom Chromoxydhydrat zur Trockne abgedampft, wobei aber das an die Säure gebundene Ammoniak sich infolge von Dissoziation verflüchtigte. Diese, eine Methylchinolinkarbonsäure, wurde dem Rückstande schließlich durch Alkohol entzogen.

Meyer[1] löste 10 g Orthotoluchinaldin in verdünnter Schwefelsäure und gab eine Mischung von 30 g CrO_3, 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser hinzu. Nach 4- bis 5tägigem Erwärmen auf dem Wasserbade war die Oxydation beendet. Darauf fällte er aus der mit Wasser verdünnten Lösung das Chromoxyd mit Ammoniak, filtrierte und schlug im Filtrate die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Barythydrat nieder. Aus dem Rückstande, welchen das Filtrat vom Baryumsulfat beim Eindampfen hinterließ, zog dann Alkohol die bei der Oxydation entstandene Säure aus.

Sehr empfehlenswert ist das Hammarstensche[2] Verfahren, welches darin besteht, daß man den betreffenden Körper, der auf diese Art oxydierbar ist, im Kolben in Eisessig löst und dazu aus einer Bürette eine 10%ige Lösung von Chromsäure im gleichen Material, etwa in Mengen von je 10 ccm, fließen läßt. Ein während des Umschwenkens in die Flüssigkeit gehaltenes Thermometer zeigt die Temperatur des Reaktionsgemisches an, die man passend zwischen 45 und 50° hält. Das auf erneute Zugabe des Oxydationsmittels nicht mehr erfolgende Steigen des Thermometers, sowie ein gleichzeitig eintretender Umschlag der grünen Farbe der Lösung in einen bräunlichen Ton zeigten das Ende des Prozesses an, und

---

[1] *B.* 23. 2259. — [2] *B.* 14. 71

beim Eingieſsen in Wasser fällt in den meisten Fällen der neugebildete Körper sogleich aus.

Die Überführung von Alkoholen in Ketone (Aldehyde) läſst sich in ausgezeichneter Weise[1] nach der Beckmannschen[2] Methode ausführen, mit Hülfe deren er zuerst Menthol, welches für schwierig oxydierbar galt, fast quantitativ in Linksmenthon überführte. Zu einer Lösung von 60 g (1 Mol.) Kaliumdichromat und 50 g (2,5 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure in 300 ccm Wasser, welche auf etwa 30° gebracht ist, bei welcher Temperatur Salz auszukrystallisieren beginnt, fügt man auf einmal 45 g Menthol. Dieses färbt sich sofort oberflächlich infolge der Bildung einer Chromverbindung tief schwarz. Nun braucht man nur noch fleiſsig zu schütteln, um den Oxydationsprozeſs sich vollziehen zu lassen.

Die Flüssigkeit nimmt eine tiefdunkelbraune Färbung an, indem sie sich freiwillig mehr und mehr erwärmt. Unter vorübergehendem Erweichen geht das Menthol vollkommen in eine kleinkrystallinische Chromverbindung über. Erst wenn die Temperatur auf 53° steigt, zerschüttelt sich plötzlich die schwarze Chromverbindung zu einer braunen Masse, die alsbald unter Abscheidung von Menthon zerflieſst. Sollte die angegebene Temperatur nicht erreicht werden, so nimmt man äuſsere Wärme zu Hülfe; bei gröſseren Substanzmengen kühlt man entsprechend ab.

Dorsch[3] löste seine Verbindung in einer Kochflasche in Eisessig auf und kühlte in einer Kältemischung, bis der Eisessig anfing, an den Wänden zu erstarren. Sodann wurde der Kolben herausgenommen, die berechnete Menge Chromsäure hineingeschüttet und gut umgeschüttelt. Nach 12 Stunden, während welcher Zeit die Kältemischung sich allmählich bis zur Zimmertemperatur erwärmt hatte, wurde erst auf 40—50°, dann 70—80° erwärmt und schlieſslich durch Eingieſsen in stark verdünnte kalte Schwefelsäure das Oxydationsprodukt abgeschieden.

---

[1] *B.* 26. 822. — [2] *Ann.* 250. 325. — [3] *J. pr. Ch.* 141. 45.

ROHDE[1] teilt mit, dafs, wenn man Py-$\alpha\beta$-Dimethyl-
.nolin in schwefelsaurer Lösung einer Oxydation mit
viel Chromsäure unterwirft, als zur Oxydation einer
ethylgruppe erforderlich ist, es unschwer gelingt, aus
m Oxydationsgemisch eine in kaltem Wasser schwer
sliche Säure abzuscheiden, welche sich als Monomethyl-
iinolinkarbonsäure $C_9H_5N(CH_3)COOH$ erweist.

Überhaupt scheint bei der Oxydation mit Chromsäure
n genaues Einhalten der „Molekularen Mengen" be-
nders empfehlenswert. Wenigstens berichtet HOLM,[2]
afs er, als er Dibromfluoren in eisessigsaurer Lösung
enau mit der berechneten Menge Chromsäureanhydrid
xydierte, ein Dibromfluorenketon vom Schmelzpunkt
42,5 erhielt. Wandte er aber einen geringen Überschufs
on Chromsäure an, so entsteht die zweite bei 197°
chmelzende Modifikation des Ketons.

Auch ist es nicht immer gleichgültig, ob man in eis-
sigsaurer oder schwefelsaurer Lösung arbeitet, wie aus
en Untersuchungen von FISCHER und VAN LOO[3] folgt.

Als sie β-Dichinolylin in Eisessiglösung mit der be-
chneten Menge Chromsäure, die sehr allmählich zu-
egeben wurde, längere Zeit gekocht hatten (auf 5 g wurde
5—20 Stunden gekocht), fiel durch starkes Verdünnen
er Lösung mit Wasser Metachinolinkarbonsäure aus.

Als sie aber β-Dichinolylin in Schwefelsäure (1 Teil
onzentrierte Schwefelsäure und 1 Gewichtsteil Wasser)
isten und tropfenweise mit einer konzentrierten Chrom-
iurelösung versetzten, darauf die langsam in der Kälte
or sich gehende Oxydation schliefslich durch Erwärmen
nterstützt hatten, schied sich beim Erkalten ein krystalli-
ierter Körper ab, der sich nach dem Reinigen als Pyridil-
hinolinkarbonsäure erwies. Da in beiden Fällen dasselbe
xydierende Agens verwendet wurde, ist es also lediglich
las Lösungsmittel, welches die Verschiedenheit des Re-
ultats bewirkt. Das dürfte wohl auch bei der Oxydation
der natürlichen Alkaloïde mit Chromsäure, die ja in
neuerer Zeit so häufig ausgeführt wird, zu berücksichtigen
sein.

---

[1] *B.* 22. 267. — [2] *B.* 16. 1081. — [3] *B.* 19. 2474.

Das **Chromylchlorid** als oxydierendes Agens für organische Stoffe verdanken wir ETARD,[1] indem seine Untersuchungen lehrten, daſs ihm die merkwürdige Eigenschaft zukommt, Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe, die ihrerseits substituiert sein können, in die Aldehydgruppe (siehe weiterhin einige Ausnahmen) überzuführen, also Nitrotoluol beispielshalber zu Nitrobenzaldehyd zu oxydieren. Hierdurch ist nunmehr die Synthese dieser Körperklasse direkt aus Kohlenwasserstoffen ermöglicht. Als Zwischenprodukt bei dieser Reaktion entsteht immer eine Verbindung von der Formel $x.2CrO_2Cl_2$, worin x einen aromatischen Kohlenwasserstoff bedeutet; diese verliert leicht 2HCl. Es bildet sich $x - 2H.2CrO_2Cl$, welches, durch Wasser zersetzt, Aldehyde liefert.

Manchmal wird bei der Reaktion auch der Kern angegriffen, dann bilden sich Chinone.

ETARD gewinnt das Chromylchlorid nach der Gleichung

$$Cr_2O_7K_4 + 4NaCl + 3S_2O_7H_2$$
$$= 2CrO_2Cl_2 + SO_4K_2 + 2SO_4Na_2 + 3H_2SO_4,$$

indem er rauchende Schwefelsäure, Kochsalz und Kaliumbichromat zur Darstellung von etwa 2 kg der Verbindung in einem Kolben von 4—5 l Kapazität im Verhältnis der Gleichung zusammengiebt. Während der Reaktion entweicht fortwährend Chlor. Die Destillation wird unterbrochen, wenn der Inhalt des Kolbens zu schäumen beginnt. Die Ausbeute beträgt dann 70% der Theorie. Der Verlust schreibt sich daher, daſs, wie das entweichende Chlor anzeigt, eine Nebenreaktion, deren Verlauf die Formel

$$6CrO_2Cl_2 + 3S_2O_7H_2 = 2[Cr_2(SO_4)^3] + 2CrO_3 + 12Cl + 3H_2O$$

ausdrückt, neben der Hauptgleichung herläuft.

Nach MOISSAN[2] läſst man Chlorwasserstoffgas auf in einer Röhre befindliche Chromsäure einwirken. Unter Bildung dunkelroter Dämpfe, die sich in der Vorlage zu Chromylchlorid (Siedep. 107°) verdichten, findet dessen Absorption statt.

---

[1] *Ann. Ch. Ph.* 1881. 218. — [2] *B. Par.* 43. 7.

Die Wirkung der unverdünnten Chlorchromsäure ist aufserordentlich heftig, wie es WALTER[1] zu seinem Schaden erfuhr, als er sie auf Äthylalkohol wirken lassen wollte. Die energische Reaktion führte zur Entzündung und Explosion des Gemisches, worüber er fast das Augenlicht verlor. Später hat noch CARSTANJEN[2] mit ihr gearbeitet, aber ohne grofsen Erfolg, da er Eisessig als Verdünnungsmittel benutzte. Das beste Verdünnungsmittel, und auf dieses kommt bei der Reaktion, wie es scheint, alles an, ist, wie ETARD gezeigt hat, der Schwefelkohlenstoff. Man löst nach ihm z. B. Toluol und Chromylchlorid zu je 10% in Schwefelkohlenstoff und giefst dann allmählich die Säurelösung in die Toluollösung. Falls es nötig, kühlt man, da der Schwefelkohlenstoff nicht kochen soll.

Man setzt so lange zu, als noch Entfärbung eintritt, was besser ist, als die theoretische Menge zu nehmen. Der ausgefallene Niederschlag wird mit Wasser zersetzt und liefert Benzaldehyd. Nitrobenzol, so behandelt, wird nach ETARD zu Nitrochinon oxydiert, doch konnten HENDERSON und CAMPBELL[3] dieses durchaus nicht erhalten, ja glauben, dafs ETARD gar kein Nitrochinon, sondern *p*-Nitrobenzoësäure, die ihr Entstehen einem Nitrotoluolgehalt des Ausgangsmaterials verdankte, in Händen gehabt habe.

Es sollen hier noch die sehr genauen Angaben BORNEMANNS[4] über die Darstellung des Metatoluylaldehyds nach diesem Verfahren wiedergegeben werden, welche zugleich beweisen, dafs selbst die ETARDsche Art zu arbeiten, nicht jede Explosionsgefahr ausschliefst.

Er verdünnte 35 Teile reines Metaxylol, entsprechend etwas mehr als 1 Mol. und 100 Teile Chromylchlorid entsprechend 2 Mol. mit Schwefelkohlenstoff im Verhältnis von 15 : 100 und fügte die Chromylchloridlösung in Portionen von 10—15 g der Xylollösung hinzu. Nach einiger Zeit lagert sich am Boden des Gefäfses unter

---

[1] *Ann. Ch. Ph.* 66. 387. — [2] *J. pr. Ch.* 110. 51.
[3] *B.* 23. R. 497. — [4] *B.* 17. 1464.

Verschwinden der roten Farbe ein krystallinischer brauner Niederschlag ab. Dabei tritt starke Erwärmung ein, weshalb gekühlt werden mufs. Es ist durchaus notwendig, im Anfange der Reaktion nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzubringen, als bis die rote Farbe der Flüssigkeit einer chokoladebraunen Nuancierung gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken ist; anderenfalls können unliebsame Explosionen eintreten. Nach Verlauf von 7 Stunden konnte die letzte Portion hinzugegossen werden. Nach weiteren 12 Stunden hatte sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt, und war die überstehende Flüssigkeit fast farblos geworden. Nachdem er auf einem mit Glaswolle versehenen Trichter abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig gewaschen ist, bringt man ihn in einen Kolben, der auf dem Wasserbade angewärmt wird, während eine Luftpumpe den sich entwickelnden Schwefelkohlenstoff durch ein durch den Stopfen geführtes Rohr absaugt. 45 Minuten später war er in ein völlig trockenes, sehr hygroskopisches Pulver verwandelt. Längeres Erwärmen auf dem Wasserbade ist nicht ratsam, da dabei leicht eine stürmische Gasentwickelung eintritt, die den Kolben zersprengt. Die getrocknete Doppelverbindung wird in kleinen Mengen in kaltes Wasser eingetragen und zerfällt dabei in Metatoluylaldehyd, Chromichlorid und Chromsäure. Da die letztere oxydierend auf den entstandenen Aldehyd einwirkt, ist es notwendig, sie entweder sofort durch Einleiten von schwefliger Säure zu zerstören und den Aldehyd unmittelbar danach durch Destillation im Dampfstrom überzutreiben, oder aber den Aldehyd der chromsäurehaltigen Flüssigkeit alsbald durch Ausschütteln mit Äther zu entziehen. Behufs weiterer Reinigung führt man den Aldehyd in seine Natriumbisulfitverbindung über. Die ätherische Lösung wäre zu dem Zweck mit einer sehr konzentrierten Lösung des Bisulfits kräftig durchzuschütteln.

Nur bei Beachtung aller der angeführten Vorsichtsmafsregeln erhält man nach Bornemann befriedigende Resultate.

RICHTER[1] hat in ähnlicher Art den Paranitrobenzdehyd dargestellt. Dagegen gelang es nicht, vom Dinitroluol ausgehend, mittelst Chromylchlorid zum Dinitrobenzdehyd zu kommen. ETARD selbst giebt an, dafs sein xydationsmittel bei Säuren, wie Benzoësäure etc. (und oenso bei Essigsäure), zu keinem brauchbaren Resultate ihrt.

v. MILLER und ROHDE[2] erhielten, als sie Hydrozimmtldehyd genau nach dem ETARDschen Verfahren aus Propylenzol darstellen wollten, keine Spur von diesem, sondern as isomere Benzylmethylketon. Beim Behandeln von sopropylbenzol nach dieser Methode bekamen sie[3] Hydraropaaldehyd und Acetophenon, die sie mittelst Bisulfit roneinander trennten.

Eisenchlorid verwendet man zu Oxydationszwecken meist in wässeriger Lösung, indem man mit dieser, wenn n der Kälte keine Reaktion eintritt, kocht. Dabei ist jedoch zu beachten, dafs nach der Gleichung

$$2FeCl_3 + H_2O = 2FeCl_2 + 2HCl + O:$$

hierbei stets Salzsäure frei wird. In folgender bewundernswerten Weise vermied BAEYER[4] diese sich als störend erweisende Nebeneigenschaft des Oxydationsmittels.

Zur Darstellung des Indoxanthinsäureesters eignet sich am besten die Oxydation des Indoxylsäureesters mittelst Eisenchlorid, jedoch gehört diese Operation zu den delikatesten in der ganzen Indigogruppe, da die frei werdende Salzsäure den Indoxanthinsäureester zersetzt, und die Reaktion aufserdem bei einem intermediären Körper stehen bleiben kann. Zwecks Oxydation wurde 1 Teil Indoxylsäureester in 4 Teilen Aceton aufgelöst unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat aus 2 Teilen käuflichem krystallisierten Eisenchlorid. Dies Gemenge wird auf 60° erwärmt, mit einer auf dieselbe Temperatur gebrachten Lösung von 4 Teilen krystallisiertem Eisenchlorid in 4 Teilen Aceton mit einem Mal versetzt, wobei sich die Lösung dunkelgrün färbt. Hierauf wird

---

[1] *B.* 19. 1061. — [2] *B.* 23. 1074. — [3] *B.* 24. 1358.
[4] *B.* 15. 775.

mit einer beträchtlichen Menge 60° warmen Wass
verdünnt und die gelb gewordene Lösung vom Eisenox
hydrat abfiltriert und mit Äther ausgeschüttelt.

FISCHER und BUSCH[1] oxydierten ein hydriertes Ch
oxalin, welches sie in Alkohol lösten, nachdem die Lösu
zum Sieden gebracht war, mit wässerigem Eisenchlo
glatt zur entsprechenden Azoniumbase.

Auch Lösungen von Eisenchlorid in Eisessig werd
verwendet. Von DIANIN ist es als ausgezeichnetes Mit
der Oxydation von Naphtolen zu Dinaphtolen erkan
worden. WITT[2] löste daraufhin 10 g Paratolylnaphtylam
in 40 ccm Eisessig, mischte mit einer Lösung von 1(
festem Eisenchlorid in ebenfalls 40 ccm Eisessig, koch
kurze Zeit und kam so in der That zu dem gesucht
Körper der Dinaphtylreihe. Die Ausbeute betrug ab
nur 4 g.

$$2C_{10}H_7.OH + 2FeCl_3 = C_{20}H_{12}(OH)_2 + 2HCl + 2FeCl_2.$$

(Chromsäure z. B. erzeugte weder in der Kälte no
in der Wärme Spuren der Dinaphtylbase.)

Eisenoxyhydrat[3] ist zur Oxydation von Leukobas
empfohlen worden. Eine innige Mischung z. B. v
1 Teil salzsaurem Leukanilin mit einem Überschufs v
Eisenoxyhydrat soll in offenen oder geschlossenen G
fäfsen so lange auf 120—160° erhitzt werden, bis ei
metallisch glänzende grüne Schmelze entstanden i
Durch Auskochen der Masse mit Wasser geht der e
standene Farbstoff in Lösung, aus welcher er durch A
salzen abgeschieden wird.

Die oxydierende Eigenschaft des **Hydroxylamins**
verschiedentlich beobachtet worden. So teilt MEYER[4] m
dafs es auf das Oxanthranol — die Verbindung wu
in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylam
und einigen Tropfen Salzsäure 2—3 Stunden auf 160
170° erhitzt — wesentlich oxydierend wirkt, indem neb
Salmiak Antrachinon gebildet wird, von dem ein T
gleichzeitig in eine Oxymidoverbindung übergeht.

---

[1] *B.* 24. 1871. — [2] *B.* 21. 728. — [3] *D. R. P.* 19484.
[4] *J. pr. Ch.* 137. 497.

Krokonsäure [1] ist durch Hydroxylamin in das Pentoxim ɪr **Leukonsäure** verwandelt worden, welchem Vorgange ›enfalls eine Oxydation zu Grunde liegt. Häufig geht ›er seine Wirkung selbst unter den angegebenen Be-.ngungen in ganz anderer Richtung vor sich,[2] so daſs ı als Oxydationsmittel kaum in Betracht kommen kann.

Das **Kaliumbichromat**, welches aber sehr zweck-ıäſsig durch das Natriumbichromat (siehe dort) immer ıehr verdrängt wird, bildete, nachdem die Chromsäure us ihm durch verdünnte Schwefelsäure, etwa 1 : 2—1 : 3, n Freiheit gesetzt war, unter dem Namen Chromsäure-emisch eines der am häufigsten zur Verwendung kommenden)xydationsmittel. Man nahm meist auf 40 Teile $K_2Cr_2O_7$ ›5 Teile H_2SO_4, welche letztere mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt wurden. Das so erhaltene Gemisch setzt nan dem zu Oxydierenden zu, oder läſst es in dünnem Strahle zuflieſsen, worauf sich die Reaktion nicht gerade ıäufig in der Kälte vollzieht, sondern meist durch Kochen ınterstützt werden muſs.

Pfeiffer [3] brachte 100 g Isobutylalkohol und 750 ccm Wasser in eine Retorte und setzte eine Lösung von)5 g Chromsäure zu. An deren Stelle nimmt man aber ıach Lipp [4] die entsprechende Menge Kaliumbichromats, velches er in der noch warmen Mischung seines fünf-'achen Gewichtes Wasser und der zur Freimachung der Chromsäure nötigen Menge englischer Schwefelsäure löst. Nach Erhitzen des Retorteninhaltes auf 70—80° lieſs er das)xydationsgemisch durch einen mit einem Hahn ver-ıehenen Trichter allmählich zutropfen. Verfasser fand es ɪur Vermeidung einer Weiteroxydation des Aldehyds vorteil-ıaft, gleichzeitig Kohlensäure durchzuleiten, um seine Destillation möglichst zu befördern. Aus dem Destillat wird er schlieſslich durch Schütteln mit saurem Natriumsulfit in Form seiner Bisulfitverbindung abgeschieden, aus der

---

Anmerkung. Die erste genauere Untersuchung über die Anwendbarkeit des Bichromats als Oxydationsmittel auf nassem Wege hat Penny [5] für Zwecke der Titrierung gemacht.

[1] *B.* 19. 305. — [2] *B.* 20. 614. — [3] *B.* 5. 699.
[4] *Ann.* 205. 2. — [5] *J. pr. Ch.* 55. 210.

ihn eine Destillation mit der genügenden Menge von Natriumkarbonatlösung wieder in Freiheit setzt.

Ein Überschufs an Schwefelsäure über die theoretische Menge pflegt die Oxydation zu beschleunigen. Nach BEILSTEIN [1] soll man für aromatische Kohlenwasserstoffe das Vierfache ihres Gewichtes an Bichromat verwenden, und POPOW [2] empfiehlt als passende Mischung für Ketone 3 Teile $K_2Cr_2O_7$, 1 Teil Schwefelsäure und 10 Teile Wasser.

Im Gegensatz zur letzten Angabe ist es manchmal nötig, sehr konzentrierte Säure zu verwenden. So gelingt nach GRÄBE und SCHULTESS [3] die Oxydation des Thioxanthons — die übrigens mit Chromsäure in Eisessig glatt erfolgt — mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nur, wenn letztere 50%ig zur Anwendung kommt. Man erhält Benzophenonsulfon.

$$C_6H_4<{S \atop CO}>C_6H_4 + O_2 = C_6H_4<{SO_2 \atop CO}>C_6H_4.$$

An Stelle der Schwefelsäure können natürlich auch andere Säuren Verwendung finden. So soll man nach HEINZELMANN [4] Anthracen zu Anthrachinon mittelst Kaliumbichromat und Salzsäure oxydieren.

Auch Kaliumbichomat und Salpetersäure [5] sind ehemals verwendet worden. So oxydierten GRÄBE und LIEBERMANN 1 Teil Tetrabromanthracen mit 2 Teilen chromsaurem Kalium und 5—6 Teilen farbloser Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) in einem geräumigen Kolben. Anfangs ist die Reaktion sehr heftig, und es entweicht Brom. Nachdem die Entwickelung der Bromdämpfe aufgehört hat, wird mit Wasser verdünnt, und die ausgefallene gelbe Masse von Bibromanthrachinon aus Benzol umkrystallisiert. (Die Oxydation gelingt weit besser mit Chromsäure und Eisessig.)

Und Kaliumbichromat und Eisessig vermögen zu fast theoretischen Ausbeuten zu führen. So erhält man fast quantitativ Naphtalsäure aus Acenaphten, wenn man nach ANSELM [6] so verfährt: 100 g Acenaphten, 600 g fein

---

[1] *Ann.* 133. 4. — [2] *Ann.* 161. 291. — [3] *Ann.* 263. 10.
[4] *D. R.-P.* 4570. — [5] *Ann. Suppl.* 7. 288. — [6] *B.* 25. 653.

ılverisiertes Kaliumbichromat und 1200 ccm Eisessig erden zuerst während 5 Stunden auf dem Wasserbade ıf ungefähr 80° erwärmt und dann am Rückflufskühler 5 Stunden lang bis zum Sieden des Eisessigs erhitzt. Der Kolbeninhalt wird hernach in kaltes Wasser gegossen, nd so viel Schwefelsäure zugegeben, bis eine schwer öeliche, das Filtrieren verhindernde Chromverbindung in Lösung gegangen ist. Der abfiltrierte Niederschlag wird kochend in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung nit etwas Tierkohle entfärbt und dann gefällt. Es werden so 125 g Säure statt der theoretischen 140 g erhalten. (Siehe aber beim Natriumbichromat.)

Die Wirksamkeit des Gemisches berechnet man unter der Annahme, dafs die Chromsäure bei der Reaktion in Chromoxyd Cr_2O_3 übergeht.

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + O_3.$$

Die seinerzeit von FITTIG [1] geäufserte Ansicht, dafs alle Orthoverbindungen beim Behandeln mit Bichromat und Schwefelsäure nicht die für die Meta- und Paraverbindungen charakteristischen Oxydationsprodukte liefern, sondern ganz zerstört werden, kann nach einzelnen im Laufe der Jahre gemachten Beobachtungen nicht mehr voll aufrecht erhalten werden.[2]

Kaliumchlorat ist namentlich bei Gegenwart von Salzsäure als Oxydationsmittel [3] verwendet worden. Man beachte aber, dafs es auch chlorierend wirken kann. PRAGER [4] löste z. B. 5 g *n*-Phenylpropylen-*ψ*-thioharnstoff in 50 ccm eines aus gleichen Teilen roher Salzsäure und Wasser hergestellten Gemisches, fügte die äquivalente Menge Kaliumchlorat (1 Mol. $KClO_3$ auf 1 Mol. Basis) unter geringem Erwärmen hinzu, worauf sich das Oxydationsprodukt nach längerem Stehen der Flüssigkeit teils in weifsen Nadeln, teiss als braunes Harz abschied, welches beim Behandeln mit Alkohol ebenfalls die weifsen Krystalle gab.

---

[1] *Z. Ch.* 1871. 179. — [2] *Am. Ch.* 1. 36.
[3] *M. Ch.* 4. 134. — [4] *B.* 22. 2994.

ANDREASCH[1] übergoſs 5 g Sulfhydantoin mit 50 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,08 und trug in 5 Portionen 4,2 g Kaliumchlorat ein. Eine etwaige zu heftige von Chlorentwickelung begleitete Reaktion verhinderte er durch sofortiges Abkühlen. Beim Einhalten dieser Vorsichtsmaſsregel löste sich alles ohne merkbare Gasentwickelung, und die farblose Flüssigkeit trübte sich bald durch ein abgeschiedenes Krystallmehl. Nach der Gleichung

$$C_3H_4N_2SO + H_2O + 3O = C_3H_6N_2SO_5$$

war das Sulfhydantoin zur Karbamidsulfonessigsäure oxydiert worden.

Die Ausbeute an Kaliumsalz betrug im Durchschnitt 70% vom Gewichte des verwendeten Sulfhydantoïns, doch müssen die angegebenen Bedingungen genau eingehalten werden, da sonst oft gar kein Kaliumsalz erhalten wird, indem die Reaktion in anderer Richtung verläuft.

Das **Kaliumferricyanid** ist ein in alkalischen Lösungen zu verwendendes Oxydationsmittel. Nach der Gleichung

$$2FeCy_6K_3 + 2KOH = 2FeCy_6K_4 + H_2O + O:$$

geht es hierbei in Kaliumferrocyanid über, und schlägt infolgedessen die tief rote Farbe des ersteren in die schwach gelbe des letzteren um.

Für gewöhnlich verwendet man als Alkali Kalium- oder Natriumhydroxyd. Sollten diese aber den zu oxydierenden Körper resp. das Endprodukt angreifen, so nimmt man eine Lösung von Natriumkarbonat.

BAEYER[2] oxydierte mit diesem Mittel Phenylacetylen zu Diphenyldiacetylen, indem er die 1 Mol. des Acetylens entsprechende Menge der Kupferverbindung desselben in eine kalt gesättigte und mit 1 Mol. Kali versetzte Lösung von 1 Mol. Ferricyankalium eintrug und 24 Stunden stehen lieſs. Der Niederschlag wurde getrocknet und mit Alkohol extrahiert.

$$2HC \vdots C.C_6H_5 + O = H_2O + C_6H_5.C \vdots C.C \vdots C.C_6H_5.$$

---

[1] *B.* 13. 1423. — [2] *B.* 15. 57.

Doch arbeitet man auch gelegentlich mit einem grofsen Überschufs des Oxydationsmittels. So löste NOYES[1] 50 g Kaliumferricyanid und 23 g Ätzkali in 200 ccm heifsem Wasser, gab 2 g Nitrotoluol zu und kochte 2—3 Stunden am Rückflufskühler. Es bildete sich Ortho- und Paranitrobenzoesäure. Toluol selbst wird von dem Mittel nur äufserst schwer oxydiert. Bemerkenswert erscheint, dafs er[2] mit der gleichen Menge 25 mal mehr Paranitrotoluol als Toluol oxydieren konnte.

KÖNIG[3] verfuhr so, dafs er 2 g einer Base mit 45 ccm Äther und einer Lösung von 7.5 g Kaliumferricyanid und 13.5 g Ätzkali in 60 ccm Wasser in einem Scheidetrichter schüttelte. Nachdem hernach der Äther in einem Kolben durch einen Luftstrom verdunstet war, blieb das Oxydationsprodukt in krystallisiertem Zustande zurück.

Die oxydierende Wirkung des **schmelzenden Kaliumhydroxyds** ist bei den Methoden, nach denen man mit diesem arbeitet, bereits besprochen. Hier möge noch hinzugefügt werden, dafs es auch, was mit den wenigsten anderen Oxydationsmitteln zu erreichen sein dürfte,[4] Phenol und ähnliche Verbindungen mit einem Kohlenstoffring zu solchen mit 2 Ringen[5] oxydieren kann, so aus C_6H_5OH Phenol $C_{12}H_{10}O_2$ Diphenol erzeugt.

$$2C_6H_5OH + O = C_{12}H_{10}O_2 + H_2O.$$

Kaliumjodat hat in mit Schwefelsäure versetzter Lösung als Oxydationsmittel Verwendung gefunden.

WARNEKE[6] löste 10 g Wrightin in 100 g 5%iger Schwefelsäure, versetzte mit einer Lösung von 5 g Kaliumjodat in 150 ccm Wasser und liefs 24 Stunden an einem dunklen Orte stehen. Das inzwischen ausgeschiedene Jod wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und die nunmehr farblose Flüssigkeit vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Darauf begann die Ausscheidung von Oxywrightin in Krystallen, deren Gewicht ungefähr dem des in Arbeit genommenen Alkaloids entsprach. Mit anderen Oxydationsmitteln wurde vergeblich gesucht, dies Produkt zu erhalten.

---

[1] *B.* 16. 53. — [2] *B.* 16. 2296. — [3] *Dissert.* Leipzig. 1891.
[4] *B.* 21. 728. — [5] *B.* 11. 1332. — [6] *Ar.* 1888. 281.

Kaliummanganat ist von BAEYER zur Oxydatio solcher Körper verwendet worden, welche durch Kalium permanganat sogleich weiter oxydiert werden, indem e weit schwächer als dieses wirkt. Man erhält eine Lösun desselben am bequemsten durch Zusatz einer nicht z großen Menge Alkohol zu einer alkalischen Lösung vo Kaliumpermanganat.

FAHLBERG und LIST[1] fanden, daß sich die Darstellun der Orthosulfaminbenzoesäure am einfachsten gestalte wenn man Orthotoluolsulfamid mit alkalischer Mangana lösung oxydiert. Sie erhielten dieses Oxydationsmitt durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen Kali mit 1 Te Braunstein und Auflösen der Schmelze in Wasser. De Gehalt an Manganat läßt sich leicht durch Titration mi Oxalsäure ermitteln. Man wendet zweckmäßig eine Überschuß an Manganatlösung an. Die Oxydation vol zieht sich bei Wasserbadtemperatur schon in wenige Stunden, und den Überschuß an Manganat zerstört ma schließlich durch Zugabe von Alkohol. Durch Au schütteln der Lösung, die nach dem Abfiltrieren vo Braunstein durch Säurezusatz fast neutralisiert und dan stark eingedampft war, erhielten sie eine der theoretisc möglichen Menge nahezu gleichkommende Ausbeute.

Im Gegensatz zu dem außer in den angeführte Spezialfällen kaum jemals gebrauchten Kaliummangana ist das **Kaliumpermanganat** nun dasjenige Oxydation mittel, das an Häufigkeit der Anwendung alle andere überragt. Seine Verwendbarkeit in neutralen, alkalische und sauren Flüssigkeiten, sowie seine Eigenschaft, sic bei der Oxydation zu entfärben und dadurch den En punkt seiner Wirksamkeit meist sehr leicht erkennen z lassen, sind Vorzüge, die seine häufige Benutzung e klärlich machen. Ja, auf der Leichtigkeit, mit der alkalisch Permanganatlösungen auf ganze Klassen organischer Körpe in bestimmtem Sinne hinsichtlich ihrer Oxydierbarkei reagieren, konnte BAEYER[2] seine Methode zur Unter scheidung von offenen oder ringförmig geschlossenen un

[1] *B.* 21. 243. — [2] *Ann.* 245. 146.

sättigten Säuren von offenen oder ringförmig geschlossenen sättigten, sowie von den Karbonsäuren des Benzols und ınlichen Gebilden begründen.

Verwendet man es in neutraler Lösung, so zerfällt es ach der Gleichung

$$2MnO_4K + xH_2O = 2MnO_2xH_2O + 2KOH + O_3$$

ı den oxydierend wirkenden Sauerstoff, sich abscheidendes langansuperoxydhydrat und Kaliumhydroxyd. Ist dieses ɜtztere störend, so leitet man während des Zusatzes der Permanganatlösung, welche man für gewöhnlich langsam ufliefsen läfst, Kohlensäure durch die Flüssigkeit (siehe veiterhin). Man hört mit der Zugabe der Permanganatösung auf, wenn nach längerer Zeit (auch bis 24 Stunden) keine Entfärbung mehr eintritt, leitet überhaupt häufig lie Oxydation recht langsam. Man verwendet im allgemeinen Permanganatlösungen, welches ca. 40 g des krystallisierten Salzes im Liter enthalten.

Das Verfahren der Oxydation alkalischer Flüssigkeiten entspricht ganz dem hinsichtlich neutraler Lösungen zu befolgenden, und berechnet man in beiden Fällen den theoretischen Wirkungswert des Oxydationsmittels unter lem Gesichtspunkte, dafs Mangansuperoxydhydrat zur Ausscheidung gelangt.

Arbeitet man dagegen in sauren Lösungen, so wird das Metall als gelöstes Oxydul in Rechnung zu ziehen sein, lenn dann geht die Oxydation nach der Gleichung

$$2MnO_4K + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + O_5 + 3\,H_2O$$

vor sich. Man pflegt in diesem Falle so zu arbeiten, dafs man abwechselnd Säure und Permanganat zugiebt, nicht etwa die ganze Säuremenge von vornherein zusetzt.

Auf aromatische Sulfide hat man auch trockenes Permanganat in essigsaurer Lösung wirken zu lassen, um sie zu Sulfonen zu oxydieren, indem man man es in gepulvertem Zustande in theoretischer Menge zugab. Und SEMMLER [1] verfuhr so, dafs er 4 g von ihm fein zerrieb, diese mit geschmolzenem Myristicin übergofs, das

[1] *B.* 24. 3819.

Gemisch nach dem Erstarren pulverte und es n
siedendes Wasser eintrug. Aus diesem scheidet sich
beim Erkalten als Oxydationsprodukt Myristicinal
ab, den andere Oxydationsmittel nicht lieferten, un
der Mutterlauge fiel auf Phosphorsäurezusatz Myri
säure aus.

Die Art seiner Wirksamkeit ist natürlich auch
je nach den Bedingungen, unter welchen es Verwe
findet, variierende. Als FAHLBERG und LIST[1] C
toluolsulfamid in neutraler Lösung mit ihm oxydi
erhielten sie Benzoesäuresulfinid, und in dem M
wie bei der Zugabe des Permanganates freies A
entstand, bildete sich Orthosulfaminbenzoesäure. A
ihr Ausgangsmaterial dagegen in stark alkalischer Lö
mit ihm behandelten, kamen sie zur Orthosulfamins
Als sie aber ihren Körper mit ihm in Gegenwart
etwas Salzsäure oder unter gleichzeitigem Durchleiten
Kohlensäure oxydierten, fand eine sehr schnelle
wirkung statt, und es wurde mehr als die doppelte M
des zur Oxydation der Methylgruppe erforderlichen
manganates verbraucht. Wie der Versuch ergab, en
die Lösung nunmehr orthosulfobenzoesaures Kalium
Kaliumnitrat. Nach der SCHLÖSINGschenMethode ko
sie konstatieren, daſs der Gesamtstickstoff des T
sulfamids zu Salpetersäure oxydiert war.

WEITH[2] löste reine Orthotoluylsäure in überschü
Natronlauge und versetzte die Lösung alsdann mit
mehr Permanganat als der Gleichung

$$C_6H_4<{CH_3 \atop COOH} + 2KMnO_4 = 2MnO_2 + 2H_2O + C_6H_4<{COO \atop COO}$$

entspricht. Nach 10stündigem Erhitzen auf dem W
bade war die Oxydation beendet. Die schwach g
Lösung wurde durch etwas Alkohol entfärbt, fi
und durch Salzsäure die entstandene Phtalsäure ausge

LUFF[3] löste 2 g Nitrooxyzimmtsäure (Schmelzp
218°) in Soda, erwärmte auf dem Wasserbade und
langsam 5 g Permanganat in Lösung zu. Nach läng

[1] *B.* 21. 243. — [2] *B.* 7. 1058. — [3] *B.* 22. 297.

hitzen wurde angesäuert, der ausgeschiedene Braunstein rch Zugabe von Natriumsulfit in Lösung gebracht, d die klare Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, aus elchem die bei der Reaktion entstandene Nitrooxybenzoeure erhalten wurde.

Baeyer[1] erwärmte zur Oxydation des Diacetats des araxylylenalkohols $C_6H_4.(CH_2.C_2H_3O_2)_2$ dasselbe in ner grofsen Schale auf dem Wasserbade mit 1 l Vasser und 500 g Natronlauge vom spez. Gew. 1.22 nd trug allmählich 4.5 l einer 10%igen Permanganatösung ein. Schliefslich wurde, wenn nötig, noch so viel 'ermanganat zugesetzt, dafs die Flüssigkeit violett rschien und diese Farbe auch nach 3stündigem Erhitzen uf dem Wasserbade beibehielt. Nach Zerstörung des iberschüssigen Permanganats ward das abgeschiedene Hyperoxyd auf dem Koliertuch abfiltriert und wegen einer sehr feinen Verteilung mit sodahaltigem Wasser usgewaschen, welches das Durchlaufen dieses Niederchlages verhinderte. Ein sehr allmählicher Säurezusatz ur erwärmten Flüssigkeit bewirkt die Abscheidung der Terephtalsäure in Nadeln in einer Ausbeute von 125% les als Ausgangsmaterial verwendeten Paraxylols.

In sehr verdünnten Lösungen können Reaktionen lieser Art ganz quantitativ verlaufen. So gründen Fox ind Wanklin[2] auf der Oxydation einer höchstens),25%igen alkalischen Glycerinlösung mittelst Permanganat ine quantitative Bestimmungsmethode des ersteren.

Eine sehr vorsichtige Art der Oxydation ist auch die olgende. Laves[3] löste 5—10 g Trithioameisensäurehenylester in Benzol und setzte nach und nach unter eständigem Schütteln mit Permanganatlösung so viel Schwefelsäure zu, dafs die Flüssigkeit dauernd schwach sauer blieb. Nach ca. 2stündiger Einwirkung wurde die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt und überschüssiges Permanganat durch schweflige Säure entfernt. Im wässerigen Filtrat befanden sich bedeutende Mengen Benzolsulfonsäure. Aus dem getrock-

---

[1] *Ann.* 245. 139. — [2] *Z. A.* 25. 587. — [3] *B.* 23. 1415.

neten Braunsteinrückstand extrahiert Alkohol ein Disulfonsulfid. Verfährt man aber so, daſs man den in wenig Benzol gelösten Ester[1] mit einer abgekühlten Mischung gleicher Teile 5%iger Permanganatlösung und 2%iger Schwefelsäure unter beständigem Schütteln nach und nach versetzt, bis von neuem zugesetztes Permanganat nicht mehr entfärbt wird, löst sodann das Manganhyperoxyd mit schwefliger Säure, so hinterbleibt das im Wasser unlösliche Oxydationsprodukt beim Verdunsten des Benzols in doppelter Ausbeute.

Eine sehr heftige Wirkung des Permanganates ist häufig beobachtet worden. So fand Cottau,[2] daſs die Einwirkung des Mittels schon in der Kälte auf eine wässerige Lösung von Chloralhydrat in zwei Phasen verläuft; in der ersten wird das Molekül des Chlorals vollkommen zerstört, es entwickelt sich Chlor, Sauerstoff und Kohlensäure, während das Kaliumpermanganat in Braunstein und Kaliummanganat übergeführt wird, welches letztere alsdann in der zweiten Phase aus dem Chloral Chloroform bildet. Gleichzeitig treten Kohlensäure und Sauerstoff auf, allein keine Spur von Chlor.

Einen geringen Überschuſs von Permanganat, der in der zu oxydierenden Flüssigkeit nach beendeter Reaktion nicht mehr entfärbt wird, zerstört man, wie schon öfter erwähnt, durch ein wenig Alkohol oder schweflige Säure, resp. durch etwas ameisensaures Natrium.

Baeyer[3] oxydierte eine sehr empfindliche Hydrazoverbindung unter Ausschluſs von Wasser so, daſs er 1 g der Verbindung in 15 ccm absolutem Alkohol in der Wärme löste, und zu der siedenden Flüssigkeit eine heiſse, gesättigte und mit etwas Eisessig versetzte Lösung von 0.7 g neutralem **Kupferacetat** zufügte. Filtrierte er alsdann die durch Ausscheidung von Kupferoxydul rot gefärbte Flüssigkeit auf Eis, so schieden sich nach kurzer Zeit gelbe Nadeln des Oxydationsproduktes ab.

Die Verwendung **alkalischer Kupferlösungen** zu Oxydationszwecken ist allgemeiner nur für den Trauben-

---

[1] *B.* 25. 347. — [2] *B.* 18. *R.* 376. — [3] *B.* 24 2693.

ucker[1] bekannt, das Mittel kann aber auch bei vielen nderen Substanzen erfolgreich für synthetische Zwecke verwendet werden. So erhält man nach BÖSLER[2] das Anisil am besten durch Oxydation des Anisoins auf diese Art. 1 Teil Anisoin wird in 5 Teilen 70%igen Alkohols heifs gelöst und so lange mit einer alkalischen, möglichst konzentrierten Kupferlösung versetzt, bis die Flüssigkeit blau gefärbt ist. Man filtriert die Flüssigkeit heifs vom Kupferoxydul ab und fällt das Anisil mit Wasser aus. Die Ausbeute ist quantitativ.

BREUER und ZINCKE[3] lösten Acetylkarbinol in 20 Teilen Wasser und setzten auf 1 Mol. 6 Mol. in Wasser gelöstes Ätznatron zu. Hierauf wurde eine Lösung von 2 Mol. Kupfersulfat zugefügt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Oxydation war nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$\underbrace{CH_3.CO.CH_2OH}_{\text{Acetylkarbinol}} = \underbrace{CH_3.COH}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{HCOH}_{\text{Formaldehyd}}$$

$$CH_3.COH + HCOH + O = \underbrace{CH_3.CHOH.COOH}_{\text{Milchsäure.}}$$

E. FISCHER[4] fand, nachdem andre Mittel nicht zum Ziele geführt hatten, in der alkalischen Kupferlösung ein brauchbares Agens, um das Benzfuroin in Benzfuril überzuführen. Er löste 2 Teile Benzfuroin heifs in 35 Teilen Alkohol, versetzte die Flüssigkeit mit 70 Teilen einer schwach alkalischen Kupferlösung (enthaltend 6 Teile krystallisierten Kupfervitriols und die nötige Menge

---

[1] *Anmerkung.* Da in diesen Rohrzucker, Stärke etc., wie KIRCHHOFF im Jahre 1811 entdeckte, durch Kochen mit verdünnten Säuren ja leicht übergehen (während die Inversion der Cellulose durch diese Prozedur erst von BRACONNOT 1819 aufgefunden wurde), spielen alkalische Kupferlösungen eine grofse Rolle in der Chemie der Kohlehydrate. Die FEHLINGsche Lösung, welche Weinsäure als Lösungsmittel für das Kupferoxyd in alkalischer Lösung benutzt, hat den Nachteil, nicht haltbar zu sein. Nimmt man aber an Stelle dieser Säure nach SCHMIEDEBERG (*A. Pth.* 28. 363) Mannit, so bekommt man eine Lösung, die sich jahrelang — auch für Zwecke der quantitativen Zuckerbestimmung — völlig unverändert hält.

[2] *B.* 14. 327. — [3] *B.* 13. 639. — [4] *Ann.* 211. 229.

Weinsäure und Natron) und fügte so viel Wasse dafs beide Flüssigkeiten sich mischten. Hält ma Temperatur auf 50°, so ist die Oxydation rasch be Sobald eine filtrierte Probe FEHLINGsche Lösun gelinder Wärme nicht mehr reduziert, wird die Fl keit mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Äther geschüttelt.

Kupferoxyd führt salzsaures Leukanilin, wen damit gemischt und auf 120—160° erhitzt wird Fuchsin über.[1] Weitere Verwendung scheint es die Synthese organischer Verbindungen nicht gefu zu haben.

Kupferoxydhydrat haben HABERMANN und Kö in alkalischer und neutraler Lösung oft unter stündigem Kochen als Oxydationsmittel für die ver denen Zuckerarten verwendet. Galaktose lieferte dabei: Kohlensäure, Ameisensäure, Glykolsäure, M säure, sowie nicht fest bestimmte andere Säuren.

Durch **trockne Oxydation** mit wasserfreiem **Ku sulfat** führte BRÜHL[3] Menthol glatt in Cymol (Chromsäuremischung liefert Menthon, Perman Oxymenthylsäure neben Pimelinsäure und Fettsä Erhitzt man beide Körper einige Stunden auf 250— so entweicht beim Öffnen des Einschlufsrohres schw Säure in Strömen, während Kupferoxyd mit einem durchtränkt zurückbleibt. Ist die Menge des angewa Sulfats gering, so wird sogar die entstehende schw Säure noch weiter reduziert, so dafs Schwefelwasse und Schwefelkupfer gebildet werden. Das mit Kupferoxyd gemischte Öl war fast ganz mit W dampf flüchtig und erwies sich eben als Cymol C^{10} $+O_2=C_{10}H_{14}+3H_2O$.

Ebenso erhielt er es,[4] als er Menthen mit wa freiem Kupfersulfat auf 250° erhitzte, ziemlich glatt diesem.

$$C_{10}H_{18}+O_2=C_{10}H_{14}+2H_2O.$$

---

[1] *D. R. P.* 19484. — [2] *M. Ch.* 5. 208. — [3] *B.* 24. 3374
[4] *B.* 25. 143

Im grofsen[1] wird mit dem Kupfersulfat etwa in folgender Art oxydiert. Möglichst reines Dimethylanilin wird behufs feinerer Verteilung mit viel trockenem Kochsalz oder Kreide,[2] ca. 50% gepulvertem Kupfervitriol und ca. 20% flüssigem (kresolhaltigem) Phenol 8—10 Stunden auf 50—60° erhitzt. Das Phenol wirkt vermutlich durch Übergang in Chinonderivate (Chloranil) sauerstoffübertragend. Aus dem Reaktionsprodukt wird Methylviolett dargestellt.

Der Sauerstoffgehalt der **Luft** vermag leicht oxydierbare Körper, wenn sie längere Zeit in offenen Gefäfsen stehen, selbst quantitativ in ihr Oxydationsprodukt überzuführen, wie aus den Versuchen BANDROWSKYS[3] hervorgeht. Er oxydierte so in mäfsig verdünnten Lösungen salzsaures Paraphenylendiamin und Paraamidophenol. Bei ersterem verlief die Reaktion nach der Gleichung

$$C_6H_4(NH_2)_2 + O = H_2O + C_6H_6N_2,$$

und war die Ausbeute fast theoretisch. Viel schneller kam er allerdings zum Ziele, wenn er Sauerstoffgas durch die Lösung leitete, oder bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd.

GLASER[4] hat das Diphenyldiacetylen, jene so merkwürdige Verbindung, die jetzt aus dem Phenylacetylenkupfer durch Kaliumferricyanid (siehe dort) erhalten wird, zuerst so dargestellt, dafs er diese Kupferverbindung mit alkoholischem Ammoniak bei Zutritt von Luft stark schüttelte, wobei sie zu Kupferoxyd und Diphenyldiacetylen oxydiert wurde.

Viel wichtiger als in den erwähnten Fällen ist die Luftoxydation geworden, seitdem HOFMANN[5] die Eigenschaft der Alkohole, in Berührung mit Luft und Platin zu Aldehyden oxydiert zu werden, zur Darstellung des bis dahin unbekannten Formaldehyds verwertete, der auch heute noch allein nach dieser Methyde in gröfseren Mengen gewonnen werden kann.

---

[1] FRIEDLÄNDER, *Farbenfabrikat.* 33. — [2] *D. R. P.* 32829.
[3] *M. Ch.* 10. 124. — [4] *Ann.* 154. 150. — [5] *Ann.* 145. 358.

Er leitete Methylalkoholdämpfe mit Luft gemisch über eine glühende Platinspirale. Hierbei findet di flammenlose Verbrennung desselben zu Formaldehy statt, der in einem Kühler kondensiert wird. TOLLENS hat dann die Apparate für den Zweck verbessert. Vo LOEW[2] rührt die Beobachtung her, daſs weit besser al Platin oberflächlich oxydierter Kupferdraht wirken sol Statt der früher gewinnbaren, höchstens $3^1/_2$% haltende Destillate brachte er es zu solchen von 15—20%igen Aldehydgehalt. Auf diese Art können übrigens nac LOEW nicht nur Alkohole, sondern auch Äther, Este und Kohlenwasserstoffe, ja sogar Basen in Aldehyd übergeführt werden. So liefern Äthyläther und Essig ester Acetaldehyd, Toluol Benzaldehyd; Äthylamin giebt Acetaldehyd und Stickoxyd.

TOLLENS[3] hat aber einige Monate später gezeigt, da man bei Beibehaltung des Platins mit Hülfe von ang wärmtem Methylalkohol, durch den man die Luft leite in seinem Apparate[4] 30—40%ige Formaldehydlösunge literweise in kurzer Zeit darstellen kann.

Mit dem durch Fällung erhaltenen **Mangansuper oxyd** oder dessen Hydrat oxydiert man meist saure Flüssig keiten, z. B. schwefelsaure oder eisessigsaure Lösunge basischer Körper. Man fügt auch wohl natürliche Braunstein oder Hausmannit (Manganoxyduloxyd) zu.

NIETZKI[5] löste gleiche Moleküle Mononitroresorci und Resorcin kalt in Alkohol (auf 10 Teile Resorci 15 Teile des letzteren) und suspendirte etwa 1 Mo geschlemmtes Mangansuperoxyd in der Lösung. Unte Kühlung lieſs er dann ca. 2 Mol. Schwefelsäure, di vorher mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt wa hinzulaufen. Nach einiger Zeit nimmt die Flüssigkei eine kirschrote Färbung an. Durch Fällung de filtrierten Lösung mit Wasser kommt man schlieſslich zum Resazurin.

---

[1] *B.* 16. 917. — [2] *J. pr. Ch.* 141. 323. — [3] *B.* 19. 2133.
[4] Abgebildet in „Landwirtschaftliche Versuchsstationen". 29. 355.
[5] *B.* 24. 3367.

$$\underset{\text{Resorcin}}{C_6H_6O_2} + \underset{\text{Nitrosoresorcin}}{C_6H_5NO_3} = \underset{\text{Resazurin.}}{C_{12}H_{17}NO_4} + H_2O + H_2$$

Das **Natriumbichromat** hat vor dem Kalium-
ichromat — von dem 1 Teil etwa 10 Teile Wasser
on 20° erfordert — den grofsen Vorzug, schon in
—3 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich
u sein und kann deshalb in Lösung angewandt werden,
hne dafs die Flüssigkeiten dadurch allzusehr verdünnt
verden. Der Gehalt des käuflichen Salzes an Chromsäure
st aber nicht immer konstant, mufs also, wenn nicht
'arbenerscheinungen bei der Oxydation ein Urteil, ob
ie zugesetzte Menge genügend ist, abgeben, analytisch
estimmt werden.

Solche Gehaltsbestimmung führt man nach KISSLING[1]
.urch Titration mit Ferroammonsulfatlösung unter An-
vendung des Tüpfelverfahrens mit Ferricyankalium als
ndikator aus. Der Gehalt pflegt von 88—92% an
$Na_2Cr_2O_7$ zu schwanken, doch kommt auch solches mit
ıur 84% vor.

Die Konzentration des Oxydationsgemisches wählt man
ür gewöhnlich der für das Kaliumbichromat angegebenen
ntsprechend. Man befindet sich oft in der Lage, die
Schwefelsäure der zu oxydierenden Substanz nicht in
eliebiger Menge zusetzen zu können, ohne dafs diese
larunter leidet; deshalb giebt man eben meistens die von ihr
ıötige Menge zur Lösung des Natriumbichromates, und
enutzt nun dieses Chromsäuregemisch.

Das Anilin oxydiert man nach NIETZKI[2] anstatt
nittelst des früher von ihm eingeführten Kaliumbichromats[3]
nittelst des Natriumsalzes folgendermafsen zu Chinon:

Zu einem Gemisch von 1 Teil Anilin, 25 Teilen
Wasser und 8 Teilen Schwefelsäure wird eine konzen-
trierte Lösung von Natriumbichromat unter guter Kühlung
allmählich zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich bald
dunkelgrün, gegen Ende der Operation tief blauschwarz.
Nach fernerem Zusatz verschwindet der vorhandene
Niederschlag zum gröfsten Teil, und man erhält jetzt

---

[1] *Ch. Z.* 1891. 374. — [2] *B* 19. 1468. — [3] *Ann.* 215. 127.

eine trübe braune Flüssigkeit, in welcher hauptsächlich Chinon neben Chinhydron suspendiert ist. Letztere läfst sich durch weiteren Chromatzusatz zu Chinon oxydieren.

Für die Darstellung von Hydrochinon wird durch Einleiten von schwefliger Säure alles reduziert, und di filtrierte Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Die direkt Ausschüttelung des Chinons ist, weil sich dabei leich eine Emulsion bildet, kaum ausführbar. Das Hydro chinon löst man alsdann in möglichst wenig Wasser fügt auf 1 Teil des ersteren etwa 2 Teile Schwefelsäur zu, und versetzt die Flüssigkeit so lange unter gute Kühlung mit Natriumbichromatlösung, bis sich das zu Anfang ausgeschiedene Chinhydron in rein gelbes Chinon verwandelt hat. Man filtriert es direkt ab und schüttel den Rest mit Äther aus. Ausbeute an Chinon aus Hydro chinon theoretisch.

Wenn die Temperatur des Oxydationsgemisches fü die Chinondarstellung aus Anilin auf 5—10° gehalten wurde, konnte NIETZKI Ausbeuten bis zu 85% an rohem Hydrochinon erzielen. Später hat aber SCHNITER[1] durch eine kleine Abänderung die Ausbeute noch weiter zu steigern vermocht. Er setzte das Oxydationsmittel, al welches ihm allerdings Kaliumbichromat diente, nämlich in zwei Abschnitten zu und fügte, nachdem das erst Drittel eingetragen war, die letzten zwei Drittel ers nach 12—24stündigem Stehen zu. Nunmehr erhielt e aus 20 g Anilin 19 g Chinon, also etwa 86% de theoretischen Menge. So ist nunmehr das Chinon, fü welches die chemischen Fabriken, bevor es NIETZKI au Anilin darstellen lehrte, einen Preis verzeichneten, de dem des metallischen Goldes ziemlich nahe kam,[2] mi Leichtigkeit in gröfseren Mengen zugänglich.

Das Chinon krystallisiert man nach HESSE[3] am beste aus Petroläther um. Nach SARAUW[4] soll man di gesättigte heifse Petrolätherlösung nach dem Filtriere

---

[1] *B.* 20. 2283.. — [2] *B.* 10. 1934. — [3] *Ann.* 200. 240.
[4] *Ann.* 209. 99.

cht völlig erkalten lassen, da sonst auch weniger reine
abstanz ausfällt, sondern die noch warme Mutterlauge
on den schon bei geringer Abkühlung in reichlicher
Ienge ausgeschiedenen Chinonnadeln abgiefsen.

Beim Kaliumbichromat lernten wir schon eine Methode
ur fast quantitativen Gewinnung der Naphtalsäure aus
cenaphten kennen. Auch hier ist trotzdem das Natrium-
ichromat vorzuziehen, weil die Oxydation sich mit ihm
iel schneller vollenden läfst und direkt ein reineres
Produkt liefert. Die Ausbeuten sind nur wenig geringer:
28—29 g Säureanhydrid aus 25 g Kohlenwasserstoff.
Es ist aber nach GRÄBE und GFELLER[1] erforderlich
anfangs sehr vorsichtig zu arbeiten, da sonst die
Oxydation zu heftig wird. 25 g Acenaphten werden
n 300 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst. Nach
dem Abkühlen der Flüssigkeit bis auf 80° fügt man
anfangs sehr allmählich unter Rühren oder Schütteln
170—175 g grob gepulvertes Natriumbichromat hinzu,
und zwar mit der Vorsicht, dafs die Temperatur nur bis
85° steigt. Läfst die Reaktion nach, so giebt man das
Bichromat schneller zu, erwärmt schliefslich auf dem
Wasserbade, und mit den erwähnten Mengen sind diese
Operationen ungefähr in 1 Stunde vollendet. Man
erhitzt nun noch 2 Stunden im Ölbade am Rückflufs-
kühler, worauf man den Kolbeninhalt in warmes Wasser
giefst und den körnigen Niederschlag an der Pumpe
absaugt. Beim Erwärmen mit 400 ccm Natronlauge
von 5% Gehalt löst er sich in dieser. Ein merklicher
Rückstand (unangegriffenes Ausgangsmaterial) wäre in
gleicher Weise nochmals zu oxydieren.

Auch die Phtalsäure, von der man noch meistens angegeben findet, dafs sie aus Tetrachlornaphtalin durch
Oxydation mit Salpetersäure gewonnen wird, wird jetzt
nach LÜDDENS[2] durch Oxydation von Naphtalin oder
Naphtalinsulfosäure mit diesem Chromsäuregemisch
(Natriumbichromat und Schwefelsäure) im grofsen dargestellt.

---

[1] *B.* 25. 653. — [2] *Ch. Z.* 1891. 585.

Natriumnitrit ist ein nicht häufig gebrauchtes
für manche Zwecke, wie NÖLTING gefunden hat,
passendes Oxydationsmittel. NIETZKI und STEINM
kamen mit ihm vom Pyrogallol zum Purpurogallin, v
die Ausbeute besser als nach irgend einem anderen
fahren war, als sie in eine mit Essigsäure angesä
Pyrogallollösung unter guter Kühlung so lange Nat
nitritlösung einfließen ließen, als Stickstoffentw
lung erfolgte. Der ausfallende Körper wird unter
kohlezusatz umkrystallisiert.

Einige Jahre früher hat BERNTHSEN[2] mit di
Mittel das Methylhydrophenylacridin behandelt. Al
auf dasselbe in alkoholischer Lösung salpetrigs
Natrium und Salzsäure wirken ließ, änderte die Flü
keit sofort die Farbe, und nach dem Verjagen
Alkohols, Lösen in Wasser und Fällen mit Alkali er
er das Methylphenylacridiniumoxydhydrat. Mithin is
Methylgruppe bei der Oxydation der Verbindung erh
geblieben, ein Fall, für den kein analoges Bei
bekannt ist.

Das jetzt leicht zugänglich gewordene **Natri
superoxyd** hat für die Oxydation organischer K
noch kaum Verwendung gefunden.

Nachdem DUMAS und STAS auf rein theoretisc
Wege[3] zu der Überzeugung gekommen waren,
Alkohol unter dem Einfluß von Alkalien sich
Sauerstoffes des Wassers bemächtigen muß, um Essigs
zu bilden, fanden sie als geeignetstes Alkali für di
Zweck den von ihnen zuerst dargestellten **Natronk**
der nach ihnen so bereitet wird, daß man gleiche T
zum Rotglühen erhitzten Kaliumhydroxyds und ge
verten Ätzkalks mengt. Dieses heiß zubereitete Gem
wird nach dem Erkalten sehr hart und läßt sich
pulverisieren.

Begießt man ein solches Gemenge mit absolu
Alkohol, so verbindet es sich sogleich mit ihm. Se
Überschuß verjagt man im Wasserbade und hat d

[1] *B.* 20. 1278. — [2] *B.* 16. 1817. — [3] *Ann.* 35. 133.

nen festen, aus Kalk, Kali und Alkohol bestehenden ückstand. Erwärmt man diesen unter Luftabschlufs im lasrohr, so tritt ohne Schmelzung oder Schwärzung ichliche Gasentwickelung ein, welches Gas Wasserstoff t, während aus dem Rückstand die Essigsäure durch ärkere Säuren abgeschieden werden kann.

$$CH_3.CH_2OH + KOH = CH_3.COOK + 2H_2.$$

BRODIE kam mit Hülfe des Verfahrens vom Ceryllkohol zur Cerotinsäure und vom Myricylalkohol zur Ielissinsäure.[1]

HELL[2] hat dann eine quantitative Methode zur Betimmung des Molekulargewichts und der Atomigkeit höherer Fettalkohole auf dieser Oxydationsmethode begründet. Die Menge des beim Erhitzen des Fettalkohols nit Natronkalk entwickelten Wasserstoffes ist natürlich abhängig von dem Molekulargewicht des ersteren; bei gleicher absoluter Menge wird also der Alkohol mit dem gröfseren Molekulargewicht eine geringere Wasserstoffmenge liefern, als der mit dem kleineren Molekulargewicht. Da nun Alkohole und Aldehyde von gleichem Kohlenstoffgehalt beim Schmelzen mit Kalihydrat dieselbe Säure liefern, das entwickelte Wasserstoffvolum aber bei ersteren doppelt so grofs sein mufs, so kann man zugleich auf diese Art entscheiden, ob ein hochmolekularer Körper, bei dem die gewöhnlich brauchbaren Unterscheidungsmittel nicht mehr anwendbar sind, in diese oder jene Reihe gehört.

Später hat LIEBERMANN[3] sich auf diese Art Aufschlufs über den Coccerylalkohol verschaffen wollen, doch verlief die Oxydation auf diesem Wege ganz unregelmäfsig, während er mittelst einer Lösung von Chromsäure in Eisessig zu einer wohl charakterisierten Säure kam.

Das **Nitrobenzol** als Oxydationsmittel ist durch den COUPIERschen Fuchsinprozefs sehr bekannt geworden; jene Darstellung beruht darauf, dafs eine Mischung von Anilin und Toluidin, Nitrobenzol und -toluol unter Zusatz von

---

[1] *Ann.* 71. 149. — [2] *Ann.* 223. 269. — [3] *B.* 20. 962.

etwas Salzsäure nebst wenigen Prozenten Chlorzink oder Eisenchlorür auf 180—190° erhitzt wird. Die Ausbeute an Fuchsin ist nicht viel von der nach dem älteren Arsensäureverfahren (etwa 38%) verschieden, aber es hat den grofsen Vorzug der Ersparnis des Arbeitens mit jener giftigen Substanz.

Zu Oxydationen im Laboratorium hat es selten gedient. Lellmann und Geller[1] erhitzten 5 g Piperidin mit 22 g Nitrobenzol während 4 Stunden im Einschlufsrohr auf 250—260° und kamen so zum Pyridin, doch war die Ausbeute nicht befriedigend.

Die Einwirkung des **Ozons** auf organische Körper ist schon lange untersucht worden.[2] Da bei derselben meist Körper von einer sonst kaum in dem Mafse bekannten Neigung zu aufserordentlich heftigen Explosionen erhalten werden, ist bei derartigen Versuchen mit der allergröfsten Vorsicht zu verfahren. Houzeau und Renard[3] haben aus dem Benzol einen solchen Körper, den sie Ozobenzol nennen, erhalten. Nencki und Giacosa[4] haben auf diesem Wege auch Phenol, allerdings nur in Milligrammen, aus Benzol gewinnen können, und Berthelot[5] berichtet von einer aufserordentlich explosiven Flüssigkeit, die er durch Einwirkung von Ozon auf absoluten Äther erhielt.

Im Gegensatz zu dem eben Mitgeteilten fand Leeds,[6] dafs bei der Oxydation von Benzol durch Ozon nur Kohlensäure, Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure nebst einem schwarzen amorphen Körper, aber kein Ozobenzol erhalten werde. Er stellte auch Untersuchungen über die Wirkung des nascierenden Sauerstoffes, den er durch die Einwirkung von oberflächlich mit Wasser übergossenem Phosphor auf Luft bei gewöhnlicher Temperatur erhielt, an. Ist kein Benzol zugegen, so wird Ozon gebildet; fügt man aber solches zu, so verschwindet die Ozonreaktion; im Sonnenlicht bilden sich dann Phenol und Oxalsäure. Im zerstreuten Tageslicht entsteht Oxal-

---

[1] *B.* 21. 1921. — [2] *Ann.* 125. 207. — [3] *Cr.* 76. 572.
[4] *Z.* 4. 340. — [5] *Cr.* 92. 895. — [6] *B.* 14. 975.

re, aber kein Phenol. (Über die aktivste Form des ıerstoffes siehe Seite 278.)

Das **Platinchlorid** wird seiner Kostspieligkeit halber · sehr selten zur Oxydation verwendet. Platinschwarz l platinierter Asbest unterstützten bekanntlich die ırkung des Luft- oder freien Sauerstoffes (siehe dort), er ebensogut zeigen auch andere Elemente in ihrer genwart eine erhöhte Umsetzungsfähigkeit. So teilt ıon DEBUS[1] mit, daſs Blausäure und Wasserstoff, über ıtinschwarz geleitet, Methylamin liefern. HCN + H_4 = $I_3.NH_2$).

SCHMIDT und WILHELM[2] lösten je 5 g Hydrastin in rk salzsäurehaltigem Wasser, versetzten die Lösung mit em Überschuſs von Platinchlorid und kochten 6 Stunden . Rückfluſskühler. Allmählich färbte sich die Lösung nkelrot. Nach Filtration von etwas metallischem Platin ıieden sich beim Erkalten und dann weiter nach dem ndampfen weiſse Nadeln von Opiansäure und Krystalle ıes Platindoppelsalzes aus, deren Trennung leicht durch her zu bewerkstelligen ist. Das Doppelsalz erwies sich Hydrastininplatinchlorür $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_2$.

Nach DULLO[3] kann man übrigens Platin ohne jeden ıwarzen Rückstand und selbst in bedeutenden Mengen verhältnismäſsig kurzer Zeit in Lösung bringen, wenn n den Druck, unter dem das Königswasser kocht, verſsert. Man bewerkstelligt das am besten dadurch, daſs n die Lösung in einem Kolben vornimmt, den man ; einem gebogenen Glasrohr verschlieſst, dessen längerer ıenkel etwa 1 m tief in Wasser taucht. Die Dämpfe · Säure überwinden wohl noch diesen Druck, trotzdem ıt aber die Lösung in kurzer Zeit ohne Rückstand r sich.

Quecksilberacetat eignet sich nach TAFEL[4] für die ɔerführung von Derivaten des Piperidins und Tetraɾdrochinolins in die entsprechenden Pyridin- und Chinolinɔkömmlinge. So liefert Tetrahydrochinolin selbst mit

[1] *Ann.* 128. 200. — [2] *Ar.* 1888. 350. — [3] *J. pr. Ch.* 78. 370.
[4] *B.* 25. 1619.

einer Lösung von ihm, im Rohr auf 150° erhitzt, u
Abscheidung metallischen Quecksilbers glatt Chin
(siehe auch beim Silberacetat).

Quecksilberchlorid wird für die Darstellung
Fuchsinschmelzen im Laboratorium von GOLDBERG[1]
sonders empfohlen. Er erhitzte z. B. ein Gemenge
1 Mol. Paratoluidin mit etwas mehr als 2 Mol. An
mit der theoretischen Menge unseres Reagens währ
1½ Stunden im Ölbade auf 180—200° und erhielt da
neben dem Fuchsin fast gar keine kohligen amorp
Substanzen, welche beim Arsensäure- und den übri
Verfahren nach ihm stets auftreten.

Quecksilbernitrat ist von GERBER und KELL
ebenfalls für die Fuchsinschmelze als Oxydationsmi
empfohlen worden.

Gelbes und rotes **Quecksilberoxyd** sind oft verwend
Oxydationsmittel.

E. FISCHER[3] setzte zu einer kalten wässerigen Lös
des Diäthylhydrazins allmählich gelbes Quecksilberox
bis dieses nicht mehr reduziert wurde, wobei die Lös
sich unter Abscheidung eines Öles trübte, welches
den Quecksilberverbindungen mechanisch aufgenomn
wurde. Nach dem Filtrieren wurde es den Quecksil
verbindungen durch Alkohol entzogen. Während
Diäthylhydrazin durch FEHLINGsche Lösung größtent
nach der Gleichung

$$2(C_2H_5)_2N.NH_2 + O = 2(C_2H_5)_2NH + H_2O + N_2$$

zu Diäthylamin und Stickstoff oxydiert worden war, ha
das schon in der Kälte energisch wirkende gelbe Que
silberoxyd es in das Tetraäthyltetrazon

$$(C_2H_5)_2N.N:N.N(C_2H_5)_2$$

übergeführt.

HEFFTER[4] kochte eine 10%ige Glukoselösung
lange mit gelbem Quecksilberoxyd, bis nichts mehr re
ziert wurde, worauf vom reduzierten Quecksilber u

---

[1] *B.* 24. 3553. — [2] *J. B.* 1860. 720. — [3] *B.* 11. 2209.
[4] *B.* 22. 1049.

Quecksilberoxydul heiſs abfiltriert wurde. Beim Erkalten schieden sich Krystalle des Quecksilberoxydulsalzes der Glukonsäure in sehr befriedigender Ausbeute ab.

Von Börnstein und Herzfeld[1] rührt die Beobachtung her, daſs eine wässerige Lävuloselösung, welche mit rotem Quecksilberoxyd ohne angegriffen zu werden, zum Sieden erhitzt werden kann, sofort oxydiert wird, wenn auch nur eine kleine Menge reinen Barythydrats in die Lösung gebracht wird. Die rote Farbe des Quecksilberoxyds schlägt dann sofort in die schwarze des Oxyduls um. Man setzt bei diesem Verfahren passend abwechselnd rotes Oxyd und Barytwasser zu. Dabei wird die Lävulose ziemlich glatt zur Trioxybuttersäure und Glykolsäure oxydiert. Herzfeld[2] hat diese Art der Oxydation dann auch auf die Glukose übertragen und vorwiegend Glukonsäure erhalten.

Curtius[3] erhielt Monoketazobenzil durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Monohydrazobenzil beim Schütteln einer kalten Benzollösung des letzteren mit ihm auſserordentlich leicht und in berechneter Menge.

$$\begin{array}{l} HN \diagdown \\ \;| \quad >C-C_6H_5 \\ HN \diagup \;| \\ \quad\;\; CO-C_6H_5 \end{array} + HgO = \begin{array}{l} N \diagdown \\ \| \quad >C-C_6H_5 \\ N \diagup \;| \\ \quad\;\; CO-C_6H_5 \end{array} + H_2O + Hg.$$

Als Fischer und Hepp[4] Tetraanilidonaphtalin in benzolischer Lösung mit Quecksilberoxyd kochten, erhielten sie komplizierte Oxydationsprodukte.

Die **salpetrige Säure**, welche man durch Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid mit ca. 50%iger Salpetersäure wohl am besten darstellt (siehe Seite 248), ist ein viel brauchbareres Oxydationsmittel als im allgemeinen angenommen wird. Dazu mag beitragen, daſs, wie schon Lenssen[5] bei seiner Untersuchung über für Titriermethoden verwendbare Oxydationsmittel mitteilt, man es nicht in der Gewalt hat die Säure zu NO, N_2O oder N zu reduzieren, dies vielmehr von der Temperatur, Zeit der Einwirkung etc. abhängt.

---

[1] *B.* 18. 3354. — [2] *Ann.* 245. 27. — [3] *B.* 22. 2162.
[4] *Ann.* 256. 252. — [5] *J. pr. Ch.* 82. 307.

Sie ist ein sehr mildes Oxydationsmittel. BENEDIKT und HÜBEL[1] haben Dinitrosoresorcin (welches durch verdünnte Salpetersäure sofort in Trinitroresorcin, durch Kaliumpermanganat und Kaliumferricyanid völlig verbrannt wird) in 10 Teilen Äther aufgeschwemmt und aus ihm, — nachdem sie salpetrige Säure, bis sich alles gelöst hatte, eingeleitet und durch Waschen mit Wasser die bei der Reaktion entstandene Salpetersäure entfernt hatten, — das gesuchte Oxydationsprodukt, das Dinitroresorcin, erhalten.

Hydrokollidindikarbonsäureester wird durch Salpetersäure z. B. fast völlig zerstört, während Kaliumpermanganat sogleich zur Lutidintrikarbonsäure führt. Übergieſst man den Ester nach HANTZSCH[2] mit der annähernd gleichen Gewichtsmenge Alkohol und leitet in dieses durch Wasser gekühlte Gemisch salpetrige Säure so lange ein, bis sich eine Probe in verdünnter Salzsäure klar löst, so verläuft auch hier der Prozeſs unter starker Wärmeentwickelung, so daſs die anfangs nicht gelöste Substanz vollkommen vom Alkohol aufgenommen wird. Aber nach Verjagung dieses wird durch Zugabe von Natriumkarbonat bis zur stark alkalischen Reaktion der bei der Oxydation entstandene Kollidindikarbonsäureester als ein nach dem Trocknen sofort konstant siedendes Öl abgeschieden. Die Ausbeute ist quantitativ.

Nach WALLACH[3] löst sich salpetrige Säure reichlich in Chloral auf. Hat die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen, so schlieſst man sie in ein Rohr ein und erwärmt etwa 1 Stunde im Wasserbade. Des starken Druckes halber darf man die Röhren nur mit wenig Substanz beschicken. Nach dem Öffnen derselben erstarrt der Inhalt, wenn die Menge der eingeleiteten salpetrigen Säure genügend war, sofort zu Krystallen von Trichloressigsäure, die durch schnelles Abpressen rein erhalten wird. Vielleicht läſst sich eine derartig glatte Oxydation mittelst salpetriger Säure auch in anderen Fällen anwenden, z. B. bei der Oxydation anderer halogenfreier Aldehyde,

---

[1] *M. Ch.* 2. 323. — [2] *Ann.* 215. 21. — [3] *B.* 5. 256.

ie bisher durch Silberoxyd oder den Einfluſs des gasörmigen Sauerstoffes bewirkt wird.

BECKMANN[1] oxydierte mit sehr guter Ausbeute und hne viele Nebenprodukte α- und β-Benzildioxim so, afs er sie in eine ätherische Lösung von salpetriger Säure eintrug.

Die Oxydationen mit **Salpetersäure** werden in herkömmlicher Weise meistens durch anhaltendes, oft mehrägiges Kochen mit einer mehr oder weniger verdünnten Säure und in der Regel auch mit einem groſsen Überschuſs dieses Oxydationsmittels ausgeführt. Dazu bemerkt KRAFFT,[2] daſs infolgedessen zuletzt nicht nur primäre Produkte, sondern — manchmal sogar in vorwiegender Menge — aus diesen durch weitergehende Einwirkung gebildete sekundäre Körper vorhanden sind. Wie KRAFFT sich in einer gröſseren Anzahl von Fällen überzeugt hat, ist es deshalb oft vorteilhafter derartige Oxydationen so zu bewerkstelligen, daſs man unter fortwährender Kühlung bei 0° bis + 10° die zu oxydierende Substanz langsam in das gleiche bis dreifache Gewicht reiner Salpetersäure (ca. 1,5 spez. Gew.) — es handelt sich hierbei um Körper der aliphatischen Reihe, aromatische werden bekanntlich unter diesen Bedingungen nitriert werden — einträgt, und das Gemisch, nachdem die erste Reaktionsphase ganz beendet scheint, sehr langsam auf ca. 50° erwärmt. Der Verlauf der Reaktion giebt sich dann häufig schon äuſserlich, beispielsweise durch Nachlassen des Aufschäumens oder Verschwindens gefärbter Zwischenprodukte, zu erkennen; die Operation, die freilich stets mit Vorsicht zu leiten ist, nimmt aber nur wenige Stunden in Anspruch, und die Bildung von Nebenprodukten beschränkt sich meist auf ein Minimum.

Steht eine leicht ausführbare Reaktion zur Erkennung von noch unangegriffenem Ausgangsmaterial zu Gebote, so wird man diese natürlich benutzen.

Als SCHMIEDEBERG und MEYER[3] Kampfoglykuronsäure mit verdünnter Salpetersäure durch Erwärmen am Rückfluſs-

---

[1] *B.* 22. 1594 — [2] *B.* 21. 2735. — [3] *Z.* 3. 444.

kühler oxydierten, bestimmten sie z. B. mit Hülfe der Eigenschaft jener Säure, alkalische Kupferlösung zu reduzieren, genau den Punkt, wo sie gänzlich in andere Produkte übergegangen war. Nachdem sie alsdann den gröfsten Teil der Salpetersäure neutralisiert hatten, destillierten sie zur Gewinnung flüchtiger Säuren unter wiederholter Zugabe von Wasser. Das Destillat neutralisierten sie mit Kalk, schüttelten ein wenig mit übergegangenes Kampferol mit Äther aus, reduzierten die in der Flüssigkeit enthaltene Salpetersäure, um sie trennen zu können, mit Kali und Zinkstaub zu Ammoniak und gewannen schliefslich Ameisensäure, als sie die filtrierte mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung wiederum destillierten. Die Ameisensäure identifizierten sie in Form ihres Bleisalzes. Aus der Beobachtung Ballos,[1] dafs Salpetersäure in der Wärme nicht nur die Ameisensäure zu Kohlensäure und Wasser, sondern auch reichlich zu Oxalsäure $2H.COOH + O = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + H_2O$ oxydiert, folgt übrigens, dafs die gröfste Vorsicht nötig ist, um nach Salpetersäureoxydationen das Vorhandensein ersterer überhaupt zu konstatieren.

Siegfried[2] bedient sich des Bleioxydhydrats zur vollständigen Eliminierung der Salpetersäure aus Oxydationsgemischen. Die Entsäuerung geschieht leicht und vollständig, wenn das kalt gefällte und sehr sorgfältig ausgewaschene Bleioxydhydrat unter Wasser, in dem es sich zum Teil kolloïd löst, aufbewahrt ist. Sogar in der Kälte schon findet, wenn man es in grofsem Überschufs verwendet, die Bildung der völlig unlöslichen basisch salpetersauren Salze statt, so dafs sie auch da, wo durch Kochen der infolge von gelöstem Bleioxydhydrat basischen Lösung Zersetzung zu befürchten ist, auf diesem Wege vollständig entfernt werden kann. Das Filtrat wird schliefslich durch Schwefelwasserstoff entbleit.

Sehr schwer oxydierbare Substanzen erhitzt man auch mit Salpetersäure im Einschlufsrohr. Sulfoxyde gehen

[1] *B.* 17. 9. — [2] *B.* 24. 421.

. B. im Einschlufsrohr mit rauchender Salpetersäure ingere Zeit, auf 100° erhitzt, recht glatt in Sulfone über $(C_2H_5)_2SO + O = (C_2H_5)_2SO_2$. Aromatische Substanzen nit aliphatischen Seitenketten wird man für Oxydations-wecke meist mit verdünnter Salpetersäure, wenn man sich hrer für diesen Zweck bedienen will, kochen müssen, m eben die Nitrifizierung möglichst auszuschliefsen.

Von Debus[1] rührt die Methode her, die Salpetersäure nd die zu oxydierende Flüssigkeit vorsichtig über oder ntereinander zu schichten, um eine gemäfsigte Oxydation ı erzielen. 1 Teil Glycerin wird z. B. in einem Glas-ylinder mit etwas mehr als seinem gleichen Volum Vasser gemischt, und unter diese Flüssigkeit vermittelst nes ausgezogenen Trichters 1 Teil Salpetersäure vom pez. Gew. 1,5 fliefsen gelassen. Die zwei Schichten on Salpetersäure und Glycerin mischen sich allmählich, ehmen eine blaue Färbung an, und das Glycerin wird xydiert. Nach ihm braucht diese Reaktion 5—6 Tage Zeit. Spätere Untersuchungen haben ergeben, dafs Sonnen-cht nicht nur die Reaktion insofern günstig beeinflufst, ls die Ausbeute besser wird, sondern dafs sie unter ieser Bedingung auch schon nach 12 Stunden beendigt st. Man kommt so zur Glycerinsäure als Oxydations-rodukt $CH_2OH.CHOH.CH_2OH + O_2 = CH_2OH.CHOH$ $COOH + H_2O$, während, wenn man Glycerin und alpetersäure direkt miteinander mischt, nach den älteren Erfahrungen die Oxydation sogleich bis zur Bildung von Oxalsäure neben sehr wenig Glycerinsäure fortschreitet. Die ausgezeichneten Arbeiten von E. Fischer und Tafel,[2] ie nunmehr zur Herstellung künstlicher Zucker geführt aben, haben aber gelehrt, dafs dabei als Zwischenprodukte Aldehyde oder Ketone entstehen, welche aus Mangel an geeigneten Methoden nicht beobachtet, geschweige denn soliert werden konnten. Sie schieden sie bekanntlich durch Phenylhydrazinzusatz als Osazone ab.

Sehr merkwürdig ist, dafs, wie V. Meyer und Wachter[3] kürzlich mitteilten, wenn man Orthojodbenzoësäure in

[1] *Ann.* 106. 80. — [2] *B.* 20. 1089. — [3] *B.* 25. 2632.

rauchender Salpetersäure löst, zur Vollendung der Reaktion einige Minuten kocht und nach dem Erkalten in Wasser giefst, eine Säure ausfällt, die sich als Jodosobenzoësäure $C_6H_4<^{J=O}_{COOH}$ erweist. Auch Jodosobenzol und Jodobenzol $C_6H_5JO_2$ sind von WILLGERODT[1] bereits dargestellt.

Aus den bei der Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen stark sauren Flüssigkeiten scheiden sich die durch die Einwirkung des Sauerstoffs entstandenen Körper entweder als solche häufig direkt oder nach Zugabe von Wasser ab; auch sucht man sie aus der mit Wasser verdünnten Lösung auszuschütteln. Da es sich meist um auf diesem Wege gebildete Säuren handelt, wird man sie auch als unlösliches Salz zu fällen sehen — die infolge des Zusatzes von Basen nebenbei entstehenden salpetersauren Salze sind bekanntlich alle löslich — oder, falls ein solches nicht zu finden ist, die Salze durch Krystallisation zu trennen versuchen.

Abgesehen von den bereits angegebenen Methoden zur Entfernung der Salpetersäure, kann man diese auch nach reichlichem Verdünnen und zeitweiser erneuter Zugabe von Wasser oder Alkohol, um zu starke Konzentration der Säure zu verhindern, auf dem Wasserbade verjagen. (Siehe auch Seite 343.)

Mit **Sauerstoff**[2] oxydiert man so, dafs man ihn durch die betreffende Flüssigkeit leitet. MÜLLER[3] löste z. B. 10 g salzsaures Triamidobenzol mit ca. 18 g Natrium-

---

[1] *B.* 26. 358.

[2] Nach BAUMANN (*Zeitschr. angew. Chem.* 1890. 79) entwickelt man Sauerstoff in folgender Art aus dem KIPPschen Apparat: Die mittlere Kugel füllt man fast ganz mit erbsengrofsen Stücken möglichst hochprozentigen Braunsteins, und, um sein Hinunterfallen zu verhindern, bringt man vor dem Einfüllen in die Kugel einen Kautschukring, der mit langfaserigem Asbest bedeckt wird. Die zur Entwickelung dienende Flüssigkeit erhält man, indem man in 1 l des käuflichen Wasserstoffsuperoxyds unter Abkühlen allmählich 150 ccm Schwefelsäure einträgt. Nach BLAU (*M. Ch.* 13. 280.) entwickelt man völlig stickstofffreien Sauerstoff aus Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumbichromat.

[3] *B.* 22. 857.

acetat in 200 ccm Wasser, erwärmte die Lösung schwach und leitete 2—3 Stunden Sauerstoffgas durch. Nach der Gleichung

$$(C_6H_9N_3)_2 + O_2 = C_{12}H_{11}N_5 + NH_3 + 2H_2O$$

hatte sich wahrscheinlich Triamidophenazin gebildet.

MICHAELIS und LAMPE[1] teilen mit, daſs, wenn man etwas Phenylpyrazolidin auf ein Uhrglas bringt, es nach einigen Stunden in das um 2 Wasserstoffatome ärmere Phenylpyrazolin übergegangen ist.

Die Wirksamkeit des Sauerstoffes wird sehr erhöht, enn man der zu oxydierenden Flüssigkeit Platinschwarz usetzt. So oxydierte GRIMAUX[2] auf diese Art Glycerin nd kam zu einer Kupferlösung reduzierenden Flüssigeit, hatte also, wie es die Arbeiten von FISCHER und AFEL zeigen, auf diese Art das Glycerin zum Glycerinldehyd oxydiert. Auch DEMOLE und DÜRR haben nach ieser Methode Oxydationsversuche gemacht.[3]

Platinschwarz von groſser katalytischer Kraft stellt nan nach LOEW[4] in folgender Art dar:

50 g Platinchlorid werden mit Wasser zu 50—60 ccm Flüssigkeit gelöst, dann mit 70 ccm eines 40—45%igen Formaldehyds gemischt, und dieser Mischung werden allnählich und unter guter Kühlung 50 g Ätznatron, gelöst m gleichen Gewicht Wasser, zugefügt. Der gröſste Teil les Metalls wird sofort abgeschieden. Filtriert man nach 2 Stunden an der Saugpumpe ab, so geht eine gelbliche Lösung durchs Filter, die beim Kochen noch etwas Metall bscheidet. Wenn aber der gröſste Teil der Salze (Natriumhlorid und Natriumformiat) ausgewaschen ist, so läuft eine iefschwarze Flüssigkeit ab, indem von dem äuſserst fein erteilten Schlamm sich etwas zu lösen beginnt. Man nterbricht deshalb das Auswaschen, bis ein sich in dem Schlamm einstellender Oxydationsprozeſs beendet ist, vorauf das Filtrat farblos abläuft. Der abgesaugte chwarze Schlamm beginnt nämlich, noch feucht auf dem Filter, bald lebhaft Sauerstoff zu absorbieren, und unter

[1] *B.* 24. 3739. — [2] *B. Par.* 45. 481. — [3] *B.* 11. 315 u. 1302.
[4] *B.* 23. 289.

mehrere Stunden andauerndem Geräusch breche
vielen Stellen kleine Gasblasen hervor. Aus
feinen Schlamm wird während dieser Zeit eine lo
poröse Masse, welche bis zur Entfernung jeder
Natriumchlorid — auf dessen Schädlichkeit s
DÖBEREINER speziell hingewiesen hat — gewaschen,
abgepreſst und über Schwefelsäure getrocknet wird.

Platinierten Asbest für Oxydationszwecke stellt
nach WEIDEL[1] durch inniges Vermischen von 1
Asbest mit 80 g Platinschwarz dar. Nach TISCHTSCHE
soll er aber nicht zu viel Platin enthalten und
grauer, nicht schwarzer Farbe sein, und LUNGE[3]
an, daſs das für die Gewinnung von Schwefelsäureanh
SO_3 aus schwefliger Säure und Sauerstoff $SO_2 +$
der Technik verwendete Material nur 8% Platin en
Vielleicht ist der von ZULKOWSKI und LEPÉZ[4] empfo
platinierte Quarz noch besser verwendbar.

Man hat auch nach Art der Chlorüberträger S
stoffüberträger. Am wirksamsten scheint in diese
ziehung, wie LOEWS[5] Versuche beweisen, eine Lö
von Kupferoxydammoniak zu sein. Namentlich stick
haltige Körper, welche diesem Reagens zugesetzt we
erleiden beim darauf erfolgenden Schütteln mit Luft
gehende Veränderungen.

1 g Harnsäure wurde mit der zur Bildung der
tralen Salze nötigen Menge Kalilauge versetzt und
100 ccm Kupferoxydammoniak mehrere Tage unte
lindem Erwärmen mit öfters erneuter Luft geschü
die eingeengte Flüssigkeit mit Schwefelsäure na
neutralisiert (eine saure Reaktion muſs wegen des
bildenden Nitrits auf das sorgfältigste vermieden we
und nach dem Verdunsten zur Trockene mit Al
ausgezogen. Dieser nahm Harnstoff und eine erheb
Menge Oxalsäure auf. Amidoessigsäure und A
bernsteinsäure werden vom Reagens unter Bildung
Oxalsäure und Kohlensäure angegriffen.

---

[1] *M. Ch.* 8. 121. — [2] *B.* 20. *R.* 704.
[3] *Sodaindustrie*, Braunschweig 1879. 1. 601.
[4] *M. Ch.* 5. 538. — [5] *J. pr. Ch.* 126. 300.

Unter den von L. MEYER[1] auf ihre Eigenschaft als uerstoffüberträger untersuchten Salzlösungen erwies sich e des Manganoxydulsulfats als die wirksamste.

Konzentrierte sowohl als rauchende **Schwefelsäure** nd bei widerstandsfähigen Körpern recht brauchbare und equeme Oxydationsmittel, da man bei hohen Temperairen ohne Einschlufsrohr arbeiten kann.

Schon ERLENMEYER und LISENKO[2] kamen mit ihrer Hülfe vom Merkaptan zum Äthyldisulfid.

$$2C_2H_5SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O.$$

KÖNIGS[3] ermöglichte die langgesuchte Überführung des Piperidins in Pyridin dadurch, dafs er 10 g Piperidin mit überschüssiger Schwefelsäure etwa 7 Stunden auf 00° erhitzte. Während des Prozesses findet eine ruhige Entwickelung von schwefliger Säure statt, das Produkt räunt sich, scheidet aber keine Kohle ab.

$$C_5H_{10}NH \;(\text{Piperidin}) + O_3 = C_5H_5N \;(\text{Pyridin}) + 3H_2O.$$

Piperidin Pyridin

Als MICHLER und PATTINSON[4] Dimethylanilin mit em 3—4fachen Gewicht konzentrirter Schwefelsäure Stunden auf 180—210° erhitzten, hatte sich unter lauerndem Entweichen von schwefliger Säure Tetranethylbenzidin gebildet.

$$2C_6H_5N(CH_3)_2 + H_2SO_4 = \begin{cases} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{cases} + SO_2 + 2H_2O.$$

Aufserordentlich wichtig (bisher allerdings nur technisch) wurde dann die Beobachtung SCHMIDTS,[5] dafs, wenn man Körper der Anthracenreihe, darunter sogar Anthrachinon selbst, mit einem grofsen Überschufs von rauchender Schwefelsäure von 70—85% Anhydridgehalt

---

[1] *B.* 20. 3058. — [2] *J. B.* 1861. 590. — [3] *B.* 12. 2342.
[4] *B.* 14. 2162. — [5] *J. pr Ch.* 151. 238.

bei niedriger Temperatur behandelt, man keine Sulfosäuren sondern Oxydationsprodukte erhält.

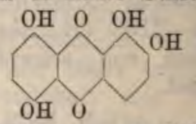
Läſst man auf einen Teil trockenen Alizarins

O OH
OH

also des Bioxyanthrachinons

O

nach ihm 10 oder besser noch mehr Teile Oleum von 70—80% Gehalt an SO_3 bei Temperaturen zwischen 25—50° 1—4 Tage lang einwirken und gieſst darauf die Schmelze auf Eis, so erhält man einen orangegelben in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher allen seinen Eigenschaften nach aus dem neutralen Schwefelsäureester des gebildeten neuen Farbstoffes besteht und unter gewissen Bedingungen krystallisiert erhalten werden kann. Dieser neutrale Schwefelsäureester löst sich in Kali- oder Natronlauge. Beim Ansäuern seiner Lösung fällt er aber nicht mehr aus, sondern man erhält eine tiefbraungelbe klare Lösung, welche beim Kochen einen reichlichen Niederschlag des Endproduktes — das Alizarinbordeaux — ausscheidet. Die Ausbeute ist fast die theoretische. Aus den Untersuchungen Gattermanns folgt, daſs dieser Farbstoff ein Tetraoxyanthrachinon von folgender Konstitution, also um 2 Sauerstoffatome reicher als sein Ausgangsmaterial ist, und daſs er keine Sulfogruppen enthält;



und läſst man auf ihn[1] gewöhnliche Schwefelsäure bei 200° oder auf Anthrachinon Schwefelsäureanhydrid bei ca. 30° einwirken, so erhält man dunkelgrüne Krystalle des Hexaoxyanthrachinons. Immer wirkt also die Schwefelsäure in dieser Körperklasse unter diesen Bedingungen als Oxydationsmittel.

Im **Silberacetat** hat Tafel[2] ein sehr brauchbares Mittel zur Überführung von Piperidin- und Tetra-

[1] *J. pr. Ch.* 151. 250; siehe auch *B.* 24. 3067. — [2] *B.* 25. 1621.

(drochinolinderivaten in die entsprechenden Pyridin-
ıd Chinolinderivate aufgefunden. 2.5 g reines Piperidin
urden in 25 ccm 10%iger Essigsäure gelöst und mit
0 g Silberacetat in einer Röhre von Kaliglas 4 Stunden
uf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entweicht
Kohlensäure, an Stelle des Silberacetats ist ein grauer
Silberschwamm vorhanden, und die Flüssigkeit ist braun
gefärbt. Sie wird filtriert, das Silber mit wenig Wasser
gewaschen, das Filtrat mit viel festem Kali versetzt und
direkt destilliert. Es geht ein noch piperidinhaltiges
Pyridin über. In gleicher Weise erhielt er Conyrin aus
Coniin.

Mit **Silbernitrat**[1] oxydierte Bladin Äthyliden-dicyanphenylhydrazin, indem er es in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Silbernitratlösung versetzte. Gab er nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Silbers Wasser zu, so fiel das Oxydationsprodukt das Phenylmethylcyantriazol aus.

Oxydationen mit **Silberoxyd** scheinen wirksam nur in alkalischer Lösung ausführbar zu sein. So berichtet Kiliani,[2] daſs die Einwirkung des Oxyds auf verdünntes Glycerin selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 60° nur sehr gering war. Dagegen erhielt er reichliche Mengen Glykolsäure, als er die Oxydation in alkalischer Lösung vornahm. Eine Lösung von 10 g Glycerin von 85% in 200 ccm Wasser wurde mit 6 g Kalkhydrat vermischt, dann das aus 60 g Silbernitrat bereitete Silberoxyd zugegeben, und diese Mischung im Wasserbade langsam auf 60° erwärmt, worauf nach 4 Stunden sämtliches Oxyd reduziert war. Nach dem Einleiten von Kohlensäure wurde vom gefällten Calciumkarbonat abfiltriert, und aus dem Filtrat von diesem krystallisierte nach dem Eindampfen glykolsaurer Kalk. Ausbeute 4.6 g an diesem, wonach dieses Verfahren ein sehr ausgiebiges für die Glykolsäuredarstellung ist.

Ammoniakalische Silberlösungen sind bekanntlich das beste Mittel zur Erkennung von Aldehyden, resp. zur

[1] *B.* 25. 185. — [2] *B.* 16. 2415.

Überführung derselben in die entsprechenden Säuren, wobei das Silber metallisch abgeschieden wird. Nach TOLLENS[1] bereitet man eine solche Lösung am besten so: Man löst 1 Teil Silbernitrat in 10 Teilen Wasser und 1 Teil Ätznatron ebenfalls in 10 Teilen Wasser. Gleiche Gewichtsteile dieser Lösungen mischt man miteinander und fügt Ammoniak tropfenweise, bis das Silberoxyd gelöst ist, hinzu. Die Flüssigkeit ist in einer Stöpselflasche im Dunkeln aufzubewahren. Man hüte sich jemals Silberlösung, Ammoniak und Natron ad libitum anzuwenden; auch lasse man nie eine solche Lösung verdunsten, da das sich bildende Knallsilber Ursache höchst gefährlicher Explosionen werden kann.

EICHENGRÜN und EINHORN[2] konnten nur auf folgendem Wege zur Dihydrobenzoesäure aus ihrem Aldehyd gelangen, indem stärkere Oxydationsmittel sie sogleich weiter in Benzoësäure überführen. 25 g frisch gefälltes Silberoxyd werden in der eben ausreichenden Menge stark verdünnten Ammoniaks gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade auf 60—70° erwärmt. Dann giebt man tropfenweise 5 g in wenig Alkohol gelösten Dihydrobenzaldehyd hinzu, wobei sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Silber dunkel färbt. Man erwärmt hierauf noch unter zeitweiligem vorsichtigem Umschütteln einige Zeit, bis sich ein dicker Silberspiegel an den Wänden abgeschieden hat, säuert mit Salzsäure an, und schüttelt das Filtrat mit Äther aus, welcher die Dihydrobenzoesäure aufnimmt.

Wasserstoffsuperoxyd ist ein sehr brauchbares Oxydationsmittel, mit dem sich viele Oxydationen quantitativ durchführen lassen.

Aus den Untersuchungen RADZISZEWSKIS[3] folgt, dafs die Nitrile von ihm in Amide unter Entwickelung molekularen Sauerstoffs

$$CH_3CN + 2H_2O_2 = CH_3.CONH_2 + O_2 + H_2O.$$

verwandelt werden. Die Einwirkung erfolgt besonders leicht in alkalischer Lösung und bei einer Temperatur

[1] *B.* 15. 1830. — [2] *B.* 23. 2886. — [3] *B.* 18. 355.

n etwa 40°. Wenn man z. B. zu Wassertoffsuperoxyd
enzonitril und etwas Kalilauge fügt, so verwandelt sich
i heftigem Schütteln nach einigen Minuten die ganze
asse des Nitrils quantitativ in Benzamid. Selbst Cyangas
eht durch 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung und Zu-
igen eines Tropfens Kalilauge quantitativ in Oxamid
ber.

Hektor[1] hat mit dem Mittel Monophenylthioharnstoff
olgendermaſsen oxydiert: 5 g dieses Materials wurden
n kochendem 50%igen Alkohol gelöst, einige Tropfen
Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und dann 40—50 g
3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung in mehreren Portionen
allmählich in die Flüssigkeit eingetragen. Die Lösung
rübt sich durch ausgeschiedenen Schwefel, von welchem
abfiltriert wird. Das noch warme Filtrat wird mit Alkali
neutralisiert, worauf sich quantitativ das Dianilidooiazo-
thiol ausscheidet

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5NH.\underset{\underset{N}{\|}}{C}.S\ \boxed{H\ HS}\ \underset{\underset{N}{\|}}{C}.NHC_6H_5 \quad \boxed{H\ \ H} \quad + 2H_2O_2 \\
= C_6H_5NH.\underset{\underset{N\,-}{\|}}{C}\overset{S}{\diagup\ \diagdown}\underset{\underset{N}{\|}}{C}.NHC_6H_5 + 4H_2O + S.
\end{array}
$$

Bernthsen erreichte die Oxydation des Juglons zu
Oxyphtalsäure ebenfalls mit alkalischem Wasserstoffsuper-
oxyd, eine Reaktion, die aber nicht ganz so glatt wie die
erwähnten beiden Verfahren verläuft.

Die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds wird jetzt
wieder öfter zur Konstitutionserforschung von Alkaloïden
herangezogen, so von Wolffenstein[2] und von Merling,[3]
welcher letztere den Übergang von Basen der Piperidin-
reihe in Oxybasen konstatierte. Die Umwandlung erfolgt
leicht, wenn man je einen Teil einer solchen Base z. B.
Tropidin oder α-Methyltropidin mit je 15 Teilen käuf-
lichen Wasserstoffsuperoxyds unter öfterem Umschütteln

[1] *B.* 22. 1177. — [2] *B.* 25. 2777. — [3] *B.* 25. 3124.

einige Tage bei Zimmertemperatur mit einander in Berührung läfst.

Von theoretischem Interesse ist es, dafs LEEDS[1] Benzol durch 60stündiges Kochen mit 1.2%igem Wasserstoffsuperoxyd teilweise in Phenol[2] überführte

$$C_6H_6 + H_2O_2 = C_6H_5OH + H_2O.$$

KUTSCHEROFF[3] hat gefunden, dafs man ungesättigte Kohlenwasserstoffe direkt in gesättigte Ketone (Aldehyd) überführen kann, wenn man dieselben mit **Wasser** schüttelt, in welches man pulverig krystallinisches **Bromquecksilber** gegeben hat. Unter dem Einflusse dieses findet dann Addition statt. Allylen geht z. B. auf diese Art in Aceton über, und die Ausbeute ist beinahe die theoretische.

GUARESCHI[4] hat 150 g Thioaldehyd in Portionen von 25—50 g in 400 ccm Wasser suspendiert und mit 450 g **Zinkpermanganat** in 6 l Wasser oxydiert. Die komplizierten Resultate wichen von den mit Kaliumpermanganat erhaltenen ab.

Das **Zinnchlorid** haben POIRRIER und CHAPPAT[5] zur Oxydation des Methylanilins verwendet. Sie gaben zu 1 Teil desselben allmählich 6 Teile einer konzentrierten Lösung des letzteren und erhizten so lange, bis die Masse dick wurde. Das Zinn fällten sie durch Alkali, und der Farbstoff wurde durch Aussalzen abgeschieden.

Eine Oxydation durch **freiwillige Umlagerung**, nämlich die Oxydation der Nitromilchsäure zu Oxalsäure uud Blausäure, ist von HENRY[6] beobachtet worden. Seine etwas seltsame Formel dafür ist:

$$COOH.CH(NO_3).CH_3 : COOH.C(OH)_3 + CNH$$
$$= COOH.COOH + CNH + H_2O,$$

---

[1] *B.* 14. 977.

[2] Den ersten direkten Übergang von Benzol in Phenol haben übrigens SCHULTZEN und NAUNYN (*Reicherts und Dubois-Reymonds Archiv.* 1870. 406, und *P. Ar.* 12. 294.) bei Fütterung von Hunden mit Benzol beobachtet.

[3] *B.* 15.40. — [4] *Ann.* 222. 305.

[5] *Französ. Brevet.* 71 970. — [6] *B.* 12. 1837.

mit er erklären will, weshalb man seit langer Zeit d zu unterschiedlichen Malen die Bildung der Cyanasserstoffsäure als zu den durch die Salpetersäure wirkten Oxydationen gehörig bezeichnet hat. Die Blauure ist nämlich ein bei der Oxydation organischer toffe mit Salpetersäure häufig auftretendes Produkt. m GMELIN-KRAUTschen *Handbuch der organischen Chemie*[1] finden sich die Angaben zusammengestellt, wonach ieses Verhalten schon im Anfange des Jahrhunderts ekannt war.

In seltenen Fällen läßt sich die Oxydation mit der Kondensation verbinden (siehe dort).

HEUSLER[2] suchte die Trennung der Kohlenwasserstoffe des Braunkohlenteeröls auf dem Wege einer fraktionierten Oxydation zu erreichen.

Reduktion.

Als reduzierende Mittel sind etwa folgende verwendet worden:

Alkoholische Kalilauge, Aluminium, Ammoniak.
Chromoxydul.
Eisenfeile, Eisenchlorür, **Eisensulfat, Eisenoxalatkalium.**
Formaldehyd.
Hydroxylamin.
Jodphosphor, **Jodwasserstoffsäure.**
Kaliumarsenit, **Kaliumsulfhydrat,** Kaliumxanthogenat.
Magnesium.
Natrium, Natriumamalgam.
Palladiumwasserstoff, Phenylhydrazin, Phosphor, Phosphorige Säure.
Schwefelammonium, Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff.
Traubenzucker.

---

[1] 4. Auflage. S. 303. — [2] *B.* 25. 1668

Zink, Zinkstaub, Zinn.[1]

Auch hinsichtlich der Reduktion gilt die schon bei der Oxydation gemachte Bemerkung, dafs ihr Ersatz durch geeignete Umsetzungen in manchen Fällen zu besseren Resultaten führen kann, als die beste Methode ihrer Ausführung. (Siehe Seite 419.)

Alkoholische Kali- und Natronlauge[2] wird fast nur für Reduktion von Nitrokörpern zu Azoxykörpern verwendet. Sie wirkt also in diesem Falle nach Art des Natriumamalgams, und die Reduktion der Nitrogruppe erfolgt so, dafs der Alkohol durch den Sauerstoff derselben oxydiert wird. Man löst z. B. 1 Teil Nitrobenzol in 5 bis 6 Teilen starkem Alkohol, erwärmt mit 1 Teil festem Ätznatron und kocht schliefslich einige Zeit. Hierauf destilliert man den Alkohol ab, bis die hinterbleibende Flüssigkeit sich in zwei Schichten trennt. Die obere braune Schicht wird so lange mit Wasser gewaschen, bis sie krystallinisch erstarrt, und aus ihr erhält man durch Umkrystallisieren reines Azoxybenzol. Das Verfahren rührt von Zinin her (siehe S. 427). Die Ausbeute[3] kann bis 40% vom Nitrobenzol betragen.

Buchka und Schachtbeck[4] verwendeten Methylalkohol. Zur Darstellung des Metaazoxytoluols werden 10 g Metanitrotoluol mit einer Lösung von 10 g Ätznatron in 90 g Methylalkohol ungefähr 6 Stunden lang auf dem

---

[1] *Anmerkung.* Die Verwertung elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs[5] in statu nascendi zur Reduktion organischer Verbindungen hat auch im Laboratorium bisher keine Erfolge aufzuweisen. Wie Häussermann[6] mitteilt, liefert Nitrobenzol z. B. in Gegenwart von alkoholischer Natronlauge aufser etwas Hydrazobenzol Benzidinsulfat (zusammen ca. 60% der theoret. Ausbeute), in Gegenwart von mit Alkohol verdünnter Schwefelsäure wurden Benzidinsulfat und Azoxybenzol erhalten. Wurde selbst bei 60° gearbeitet,[7] so bildeten sich nur Spuren Anilin. Elbs erhielt unter Anwendung einer Kathode aus Zink statt Platin hauptsächlich Anilin.

[2] Sehr starke methyl- oder äthylalkoholische Kalilauge erhält man am leichtesten durch Vermischen höchst konzentrierter wässeriger Lauge mit dem Alkohol.

[3] *Ann.* 207. 328. — [4] *B.* 22. 835.

[5] *D. R.-P.* 21131. — [6] *Ch. Z.* 1893. 129. — [7] *Ch. Z.* 1893. 209.

Wasserbade am Rückflufskühler erhitzt. Der Alkohol wird sodann abdestilliert und unverändertes Nitrotoluol mit Wasserdampf übergetrieben. Das hinterbleibende Öl wird darauf mit Äther ausgeschüttelt, und dessen Rückstand erstarrt nach dem Verdunsten krystallinisch.

Aluminium[1] ist versuchsweise an Stelle von Zink gebraucht worden, ohne dafs sich ein besonderer Vorzug desselben gezeigt hätte.

Ammoniak vermag auf manche Nitroverbindungen reduzierend zu wirken. So beobachtete LAUBENHEIMER,[2] dafs sich die Umsetzung einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von Dinitrochlorbenzol nach viertägigem Stehen in folgender Weise vollzogen hatte:

$$C_6H_3Cl{<}^{NO_2}_{NO_2} + 2NH_3 = C_6H_3Cl{<}^{NH_2}_{NO_2} + NH_3HNO_2.$$

Doch schon 6 Jahre früher hatte CLEMM[3] gefunden, dafs die Reaktion sich ganz anders vollzieht, wenn man mit starkem Ammoniak auf 120° erwärmt. Sie war im Sinne der Gleichung

$$C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2NH_3 = C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + NH_4Cl$$

verlaufen.

GIMBEL[4] benutzte zur Reduktion des Nitrosoanthrons eine Lösung von **salzsaurem Chromoxydul** in Eisessig.

Reduktionswirkungen können mit **Eisen** in metallischem Zustande oder durch Salze desselben erzielt werden.

SCHMIDT und SCHULTZ[5] erhielten bei der Destillation von 60 g Azoxybenzol mit der dreifachen Menge Eisenfeile keine Spur von unzersetztem Azoxybenzol, sondern es entstand glatt Azobenzol (72,5%) und Anilin nebst wenig Verkohlungsprodukten.

In dieser Form wird aber das Eisen selten verwandt, indem man sich lieber des meist weit wirksameren Zinkstaubes bedient; jedoch in Gegenwart von Säuren oder in Form seiner Salze ist es ein viel gebrauchtes reduzierendes Agens.

So bilden Eisen und Salzsäure ein ausgezeichnet reduzierendes Mittel. Dabei zeigt sich öfters die merk-

---

[1] CURTIUS und JAY, *J. pr. Ch.* 147. 27. — [2] B. 9. 1826.
[3] *J. pr. Ch.* 109. 170. — [4] *B.* 20. 975. — [5] *Ann.* 207. 329.

würdige Erscheinung, dafs man zur Erzielung der Reduktionswirkung sehr viel weniger Salzsäure braucht, als selbst der einfachsten Umsetzungsgleichung entspricht. Für Nitrobenzol wäre diese z. B.

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 6HCl = 3FeCl_2 + 2H_2O + C_6H_5NH_2.$$

Eine Erklärung hierfür wird in folgender Art gegeben: Das durch die Reaktion sich bildende Anilin zerlegt in Gemeinschaft mit dem Wasser das Eisenchlorür (resp. Eisenchlorid) unter Bildung von Eisenoxydul (resp. Eisenoxyd-)hydrat und salzsaurem Anilin, welches weiter durch überschüssig vorhandenes Eisen zersetzt wird in freies Anilin, Wasserstoff, welcher zur Reduktion von Nitrobenzol dient, und Eisenchlorür, welches in derselben Weise wieder in Reaktion tritt. Folgende Gleichungen veranschaulichen diesen Verlauf:

$$FeCl_2 + 2C_6H_5NH_2 + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2C_6H_5NH_2HCl \text{ und}$$
$$2C_6H_5NH_2HCl + Fe = FeCl_2 + H_2 + 2C_6H_5NH_2.$$

Im Laboratorium zieht man es vor die Eisenfeile in Gegenwart von Essigsäure wirken zu lassen, welches die ursprüngliche Form der Methode ist, wie sie von Béchamp[1] herrührt. Kocht man nach stattgehabter Reduktion, so tritt Zerfall des essigsauren Eisens ein, und ist schliefslich wenig oder gar kein Eisen mehr in der Flüssigkeit, was sich in vielen Fällen als grofser Vorzug vor anderen Verfahren erweisen wird, bei denen die Entfernung des Metalles auf umständlichem Wege bewirkt werden mufs.

Man kann auch im kleinen mit sehr wenig Essigsäure auskommen, und dies macht das Verfahren besonders für Körper geeignet, bei denen die Gefahr der gleichzeitigen Verseifung, durch überschüssige Salzsäure z. B., vorliegt.

Paranitroacetanilid kann z. B. mit Zinn und Salzsäure überhaupt nicht behandelt werden, ohne dafs die Salzsäure zugleich das Acetyl abspaltet. Nietzky[2] verfuhr deshalb, nachdem Hobrecker[3] früher in der angegebenen Art nicht zum Ziel gekommen war, so, dafs er die

[1] *Ann.* 92. 401. — [2] *B.* 17. 343. — [3] *B.* 5. 920.

eduktion mit Eisen und wenig Essigsäure vornahm. Es entsteht ziemlich glatt Amidoacetanilid, welches mit heißem Wasser der Masse entzogen werden kann. Man versetzt am besten nach vollendeter Reaktion mit so viel Sodalösung, daß die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert und alles gelöste Eisen in Form von Karbonat ausgeschieden ist, worauf man mit Wasser auskocht.

Nach LACHOWICZ[1] ist die Anwendung von Eisen und Essigsäure auch das geeignetste Mittel, um in mehrfach gechlorten Ketonen die Chloratome successive gegen Wasserstoff auszutauschen. Seine Untersuchungen ergeben, daß dieses Reduktionsmittel in der Kälte auf diese Körperklasse gar nicht einwirkt. Erst nach dem Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur beginnt die Entwickelung des Wasserstoffes, dessen Wirkung um so energischer wird, je höher die Temperatur steigt. Die Wirkung anderer Reduktionsmittel, wie Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, obwohl anscheinend sehr schwach, besitzt in Wirklichkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur eine solche chemische Energie, daß sofort mehrere Chloratome ausgetauscht werden.

Die Reduktion speziell des Dichlorphenanthrons hat ergeben, daß der Ersatz eines Chloratoms durch ein Wasserstoffatom bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur erfolgt. Man erhält das Monochlorprodukt ganz rein, ohne Beimengung von Produkten weiterer Reduktion. Erst nach längerer Dauer der Einwirkung wird ein Teil des Monochlorphenanthrons zu Phenanthron reduziert, was vollständig geschieht, wenn man die Temperatur von 100 auf 110° steigert.

Beim Dichlorbenzil gelang die Herausnahme des einen Chloratomes in derselben Weise.

In den bisher besprochenen Fällen der Verwendung des Eisens erfolgt die Reduktion durch frei werdendes Wasserstoffgas. Will man sich davon überzeugen, ob es völlig zur Reduktion verbraucht wird oder teilweise gasförmig entweicht, so füllt man den Apparat mit Kohlen-

---

[1] *B.* 17. 1162. — [2] *C.* 1849. 807.

säure und leitet diese auch während der Reaktion durch. Wird das austretende Gas von Kalilauge vollständig absorbiert, so ist damit die Abwesenheit des freien Wasserstoffgases erwiesen.

Wie man mit Wasserstoffgas in statu nascendi in neutralen Lösungen arbeiten kann, wird beim Zink angegeben werden.

Reduktionen unter Ausschlufs von freiem Wasserstoff, der störend sein kann, wenn die Gefahr vorliegt, dafs er von der zu reduzierenden Substanz als solcher addiert wird, werden mittelst **Eisenchlorür** und **Eisenoxydulsulfat** ausgeführt.

Das Eisenchlorür kann in wässriger oder alkoholischer[1] Lösung und in fester Form zur Verwendung kommen.

O. Fischer[2] gelang es sogar mit Eisenchlorür zu gleicher Zeit reduzierend und oxydierend zu wirken.

Das Paranitrodiamidotriphenylmethan liefert bei der Reduktion Paraleukanilin, welches durch Oxydation in Rosanilin übergeführt werden kann. Anstatt aber die Nitroleukobase in getrennten Operationen erst zu reduzieren und dann zu oxydieren, führt er dieselbe in einem Prozefs direkt in Rosanilin über.

Zu dem Zwecke erhitzt er einen Teil Paranitrodiamidotriphenylmethan mit 2 Teilen festen Eisenchlorürs unter Umrühren auf 160—180° so lange, bis eine homogene bronzeglänzende Schmelze entstanden ist. Sie wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, und das gelöste Fuchsin nunmehr abgeschieden. Das Eisenchlorür wirkt also reduzierend auf die Nitrogruppe und gleichzeitig Sauerstoff übertragend auf die Methangruppe.

Die Bildung des Rosanilins erfolgt nach der Gleichung

$$NO_2C_6H_4CH{<}{}^{C_6H_4.NH_2}_{C_6H_4.NH_2} = C_{19}H_{17}N_3 + 2O.$$

Die gleiche Reaktion läfst sich bei den Homologen des Nitrodiamidotriphenylmethans und auch mit einem Gemenge von Anilin und Toluidin ausführen.

---

[1] *C.* 1849. 807. — [2] *D. R.-P.* 16750.

Viel häufiger als das Eisenchlorür kommt der Eisenvitriol zur Verwendung, weil seine feste Form ein bequemes quantitatives Arbeiten gestattet. Seine Anwendung findet stets in der Weise statt, daſs er in gelöstem Zustande zu alkalischen Flüssigkeiten gegeben wird, wobei das auffallende Oxydulhydrat alsdann die Reduktion bewirkt, und empfiehlt er sich namentlich bei empfindlichen Körpern.

Als Alkalien dienen Ammoniak, Barytwasser und Natronlauge.

Baeyer und Bloem[1] operierten mit einer ammoniakalischen Lösung in folgender Art: 1 Teil Orthonitrophenylpropiolsäure wurde in einem Überschuſs von Ammoniak gelöst und nach und nach eine gesättigte Lösung von 10 Teilen Eisenvitriol zugegeben. Während dieser Operation wurde die Lösung durch Zusatz von Ammoniak stets alkalisch gehalten. Die Reduktion vollzog sich ziemlich rasch. Ihr Ende erkennt man daran, daſs der rotbraune Niederschlag eine schwarzbraune Farbe annimmt.

Auch setzt man die Eisenvitriollösung zu kochenden alkalischen Flüssigkeiten.

Gnehm[2] führte die Reduktion folgendermaſsen aus: 10 g Nitrodichlorbenzaldehyd wurden in einer Lösung von 100 g Eisenvitriol in ca. 1 l Wasser suspendiert und die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt. Durch Destillation im Wasserdampfstrome wurde die gebildete Amidoverbindung erhalten. In Wasser wenig löslich, löst sich dieser Körper merkwürdigerweise besser in einer Natriumbisulfitlösung, aus welcher er durch Säuren oder Alkalien wieder gefällt werden kann.

Von Wöhler,[3] der auf diesem Wege Pikrinsäure (Trinitrophenol) zur Pikraminsäure (Dinitroamidophenol) reduzierte, rührt schon die Verwendung des Barytwassers her.

Claisen und Thompson[4] benutzen es bei der Reduktion von Nitrosäuren in folgender Weise: Die Nitro-

---

[1] *B.* 15. 2147. — [2] *B.* 17. 754. — [3] *Poggen. Ann.* 13. 448.
[4] *B.* 12. 1946.

säure wird annähernd in der berechneten zu ihrer Lö
nötigen Menge Barythydrat gelöst und hierauf zu
noch warmen Lösung die berechnete Menge Eisenvi
hinzugefügt, endlich weiter Barytwasser zugegeben,
zur Ausfällung allen Eisens, also bis zur alkalis
Reaktion. Man erwärmt nun das Gemisch noch so l
auf dem Wasserbade, bis der anfänglich schwarzbr
Niederschlag die braunrote Farbe des Eisenoxydhyd
angenommen hat. Von dem ausgeschiedenen Baryumsu
und Eisenoxyd wird darauf abfiltriert, etwa vorhand
Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure besei
und die Lösung, die nunmehr nur noch das Baryum
der Amidosäure enthält, eingedampft. Aus der
geengten noch heifsen Lösung dieses Salzes schieden
die Säure (es handelte sich um die Metaamidophe
glyoxylsäure, Metaisatinsäure) durch Zusatz von Salzs
ab, einen Überschufs der letzteren möglichst vermeid
da diese die Säure unter Bildung eines salzsauren Sa
gleich wieder löst. Zweckmäfsig fügten sie daher
Salzsäure in kleinen Portionen zu, liefsen nach je
Zusatz erkalten, filtrierten von dem erst nach länge
Stehen erscheinenden krystallinischen Niederschlag ab
fuhren in der Weise fort, bis auch nach längerer
nichts mehr auskrystallisierte. Die gewöhnliche Meth
der Abscheidung von Amidosäuren, nämlich Zusatz
Essigsäure, ist hier nicht anwendbar, da die Salze
Metaisatinsäure durch diese nicht zerlegt werden.

Auch verfährt man übrigens zur Gewinnung
Amidosäuren aus der salzsauren Verbindung w
so, dafs man wie Döbner und v. Miller[1] diese
Wasser löst und jetzt die theoretische Menge an Natri
karbonat oder Natriumacetatlösung zufügt, worauf
wenn sie schwer löslich sind, ausfallen oder auskryst
sieren, oder auch nach dem Eindampfen auf
Wasserbade dem Rückstande entweder als solche
in Form ihres Natriumsalzes mit Alkohol entzogen wer
können.

---

[1] *B.* 17. 939.

Versuche mit Eisenvitriol in saurer Lösung zu reduzieren, z. B. Anwendung von Eisenvitriol und konzentrierter Schwefelsäure, haben kein Resultat ergeben.

Weit gröſser als die reduzierende Wirkung des Eisensulfats oder eines anderen anorganischen oder organischen Eisensalzes ist nach EDER[1] die einer Lösung von **Kaliumferrooxalat.** In ihrer Wirkung ist sie nach ihm einer alkalischen Ferrohydrat-, ammoniakalischen Kupferchlorürlösung oder alkalischen Pyrogallussäurelösung ähnlich. Diese tritt aber bei dem Salze nicht nur bei schwach alkalischer und neutraler, sondern auch bei schwach saurer Lösung ein. Zu viel Säure scheidet jedoch gelbes Ferrooxalat aus.

Formaldehyd[2] findet Verwendung zur Reduktion von Azofarbstoffen, die von Nitroaminen abstammen.

Hydroxylamin vermag im freien Zustande Chinone zu Hydrochinonen zu reduzieren. Seine reduzierende Wirkung auf organische Verbindungen ist im übrigen recht gering. So hat es BÖNIGER[3] z. B. erfolglos zu verwenden versucht, was auffällig, da es der stark reduzierenden Kraft halber, die es in alkalischer Lösung zeigt, so viel in der Photographie verwendet wird. Es scheidet Silber aus Lösungen sofort metallisch ab, und wenn keine weiteren edlen Metalle in der Flüssigkeit vorhanden sind, ist dies wohl die bequemste Methode, um rasch zu reinem Silber zu kommen.

Die sehr stark reduzierenden Eigenschaften der **Jodwasserstoffsäure** organischen Körpern gegenüber sind von BERTHELOT[4] aufgefunden worden.

Spezifisches Gewicht der Jodwasserstoffsäure nach MENDELEJEFF.[5]

Spez. Gew.	Säuregehalt	Spez. Gew.	Säuregehalt
1.075	10 %	1.399	40 %
1.164	20 %	1.567	50 %
1.267	30 %	1.769	60 %

---

[1] *M. Ch.* 1. 137. — [2] *D. R.-P.* 62352. — [3] *B.* 21. 1762.
[4] *B. Par.* 2. 7. 53 und *J. pr. Ch.* 104. 103.
[5] *Grundlagen der Chemie* Petersburg 1891. 546.

Die stärkste durch Destillation darstellbare Säure siedet bei 127°, hat einen Prozentgehalt von 57.57 HJ und das zpezifische Gewicht 1.67.

Die Leichtigkeit, mit welcher sie in Jod und Wasserstoff zerfällt, bietet wohl die Erklärung für ihre reduzierenden Eigenschaften. Man verwendet sie jetzt in wässeriger Lösung, bei Anwesenheit von Phosphor und in eisessigsaurer Lösung.

Berthelot, welcher anfangs ohne Phosphor arbeitete, sagt von der Methode, daſs sie jedwede organische Verbindung in einen Kohlenwasserstoff überzuführen gestatte, welcher die gleiche Menge Kohlenstoff und die gröſste Menge Wasserstoff enthält. Nach ihm läſst sie sich anwenden: von den Alkoholen und fetten Säuren an bis zu den aromatischen Verbindungen, von den mit Wasserstoff fast gesättigten Äthylenderivaten bis zu den höchstgechlorten Verbindungen, und ebenso können mit ihr an Amiden, ja an dem Cyan selbst Wasserstoffadditionen ausgeführt werden. (Siehe aber S. 431.)

Sein Verfahren bestand darin die zu reduzierenden Körper mit einem groſsen Überschuſs von starker Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2) 10 Stunden lang bis 275° zu erhitzen. Er schätzte den unter diesen Umständen entwickelten Druck auf 100 Atmosphären.

Für aromatische Stoffe wandte er bis zu ihrem 100fachen Gewichte an Jodwasserstoffsäure an.

Auf die Art reduzierte er Jodäthyl zu Äthan, Äthylalkohol zu Äthan, Glycerin zu Propan, Benzol glaubte er bis zum normalen Kohlenwasserstoff C_6H_{14} reduziert zu haben. (Die Arbeiten waren in den Jahren 1867 und 1868 ausgeführt worden.) Methylamin ergab Methan und Ammoniak, Anilin Benzol und Ammoniak und so fort.

Baeyer[1] verfuhr z. B. zur Darstellung der Hexahydroterephtalsäure so, daſs er Tetrahydroterephtalsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° 6 Stunden lang auf etwa 240° erhitzte. Der Rohrinhalt wurde mit schwefliger Säure entfärbt, die abgeschiedene Säure in

[1] *B.* 19. 1806.

oda gelöst, wieder ausgefällt und aus heifsem Wasser mkrystallisiert. Sehr merkwürdig, weil wider alles Erwarten, ist, dafs nach ECKBOM[1] im Chlorid der Metaitrobenzolsulfosäure, wenn man es in Eisessig löst und Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.5 zugiebt, nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade die Sulfogruppe völlig reduziert ist, die Nitrogruppen aber unangegriffen bleiben, so dafs sich *m*-Dinitrodiphenyldisulfin bildet.

$$2C_6H_4.NO_2.SO_2Cl + 10HJ =$$
$$C_6H_4.NO_2.S-S.NO_2.C_6H_4 + 2HCl + 10J + 4H_2O.$$

KOLBE[2] hatte zuerst im Jahre 1861 gefunden, dafs die Benzolderivate Wasserstoff zu addieren vermögen, wenn sie mit Natriumamalgam behandelt werden. Nach ihm hatten auch andere derartige Substanzen dargestellt, aber es stellte sich immer wieder heraus, dafs die Abkömmlinge höchstens 6 Wasserstoffatome addieren und dabei in Verbindungen übergehen, die mit Leichtigkeit wieder in Benzolderivate übergeführt werden können. Diese vermittelst Reduktion bis jetzt schwierig zugänglich gebliebenen hydrierten Benzolderivate sind nunmehr auf dem synthetischen Wege, den BAEYER[3] angegeben, aus Körpern mit geraden Kohlenstoffketten in fast beliebiger Zahl und Anordnung erhältlich (siehe Seite 434).

Die KOLBEsche Mitteilung veranlafste seinerzeit BAEYER,[4] die BERTHELOTschen Versuche bald nach ihrem Bekanntwerden einer Prüfung zu unterziehen, und zwar unter Bedingungen, von denen er glaubte, dafs sie für die Reduktion noch günstiger sein würden. Bei dem BERTHELOTschen Verfahren wird erstens Jod frei, welches jedenfalls für Reduktionswirkungen nicht zuträglich ist, und aufserdem ist Wasser zugegen, welches ebenfalls schädlich wirkt und nur die Anwendung höchst konzentrierter Säure gestattet.

Beides auszuschliefsen, gelingt durch Anwendung des Jodphosphoniums, weil die geringste Menge Jod, die durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure frei wird, nach

[1] *B.* 24. 337. — [2] *Ann.* 118. 122. — [3] *B.* 25. 1037.
[4] *Ann.* 155. 267.

Hofmanns Versuchen durch den Phosphorwasserstoff unter Bildung von Jodphosphor sofort wieder in Jodphosphonium verwandelt wird. Wenn die Jodwasserstoffsäure des auf diese Weise neu gebildeten Jodphosphoniums wieder zersetzt wird, so wiederholt sich dasselbe Spiel, bis endlich die ganze Menge von Jodphosphonium in Jodphosphor und Phosphoniumjodid nach folgender Gleichung: $4PH_4J + 4H = PJ + 3PH_4J$ verwandelt ist. Obgleich sich das Jodphosphonium bei Reduktionsversuchen in der angegebenen Weise verhält, ist sein Reduktionsvermögen wider Erwarten doch viel geringer, als das der Jodwasserstoffsäure. Trotzdem ist es nach Baeyer ein wertvolles Reagens, weil es bei den Kohlenwasserstoffen die Reduktion gerade so weit führt, wie das Natriumamalgam bei den Säuren.

Zum Erhitzen des Jodphosphoniums mit Kohlenwasserstoffen muſs man dickwandige nicht zu weite Röhren auswählen, weil der Druck in denselben oft sehr beträchtlich wird. Man bringt zuerst die abgewogene Menge von ihm hinein, gieſst den Kohlenwasserstoff z. B. darauf, und füllt vor dem Zuschmelzen das Rohr mit Kohlensäure, weil sonst beim Erhitzen durch Entzündung des Phosphorwasserstoffes Explosion eintreten kann. Nach der Reduktion findet man es in lange rote Nadeln verwandelt, die wahrscheinlich die Zusammensetzung PJ haben. Diese Zersetzung geht im Rohr bisweilen auch ohne Eintritt einer Reduktion vor sich und hat dann nach der Gleichung: $PH_4J = PJ + H_4$ stattgefunden, wodurch sich der starke Druck erklärt.

Während das Jodphosphonium also, wie angegeben, viel schwächer reduzierende Wirkungen als die Jodwasserstoffsäure zeigt, kann die eine der Bedingungen, welche Baeyer bei seiner Anwendung zu erfüllen wünschte, nämlich die Ausschlieſsung des freien Jodes während der Reduktion, durch Zugabe von Phosphor bewerkstelligt werden. Die Idee rührt von Lautemann[1] her, und mit Hülfe dieses Kunstgriffes erst ist das Verfahren eigentlich

[1] *Ann.* 125. 9.

der allgemeinen Verwendung fähig, indem dadurch die höchst lästige gleichzeitige Entstehung jodierter Produkte möglichst ausgeschlossen wird.

Der freie Phosphor wird mit dem Jod sofort zu Jodphosphor zusammentreten, welcher bei Gegenwart von Wasser sich wiederum in Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure umsetzen wird

$$PJ_3 + 3H_2O = 3HJ + PO_3H_3,$$

doch laufen namentlich in der Wärme einige Nebenreaktionen[1] her, so liefert Phosphor mit HJ auf 160° für sich erhitzt Phosphoniumjodid u. s. w., die den glatten Verlauf dieser theoretisch so schönen Methode zu beeinträchtigen vermögen.

Man wendet gelben und roten Phosphor an. Namentlich bei Gegenwart des ersteren, der aber nicht unbedingt dazu nötig ist, lassen sich viele Reduktionswirkungen schon durch Kochen am Rückflufskühler erreichen, wenn man die Jodwasserstoffsäure recht konzentriert nimmt. Die dabei aus dem Kühlrohr gasförmig entweichende Säure kondensiert man durch vorgelegtes Wasser. Liebermann und Topf[2] erhielten z. B. bei einstündiger Einwirkung von 80 g Jodwasserstoff und 6 g weifsen Phosphors auf 20 g Anthrachinon reines Anthracenbihydrür, benutzten aber später[3] mit gleichem Erfolge roten Phosphor.

Baeyer[4] befestigte auf einem Literkolben einen senkrecht stehenden Kühlapparat mit möglichst weitem Kühlrohr, dessen oberes Ende mit einem ⊢-Rohr in Verbindung steht, so dafs man durch den einen verschliefsbaren Schenkel Phosphor in den Kolben werfen kann, während durch den anderen das gebildete Jodwasserstoffsäuregas entweicht. In den Kolben bringt man etwa 200 g Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 50 g Jodoform, erhitzt bis zum Kochen, trägt Phosphor in sehr kleinen Stückchen ein, bis auch bei längerem Kochen die Flüssigkeit sich nicht mehr braun färbt, und setzt dann immer abwechselnd 100 g Jodoform und die nötige

[1] Siehe *Cr.* 91. 883. — [2] *B.* 9. 1201. — [3] *B.* 20. 1854.
[4] *B.* 5. 1095.

Menge Phosphor in kleinen Portionen zu, wodurch das Jodoform CHJ_3 zu Methylenjodid CH_2J_2 reduziert wird, welches durch Destillation gewonnen werden kann.

Fischer[1] erhitzte 1 Teil Trioxyglutarsäure mit 10 Teilen konzentrierter Jodwasserstoffsäure und $^1/_2$ Teil amorphem Phosphor 4 Stunden am Rückflufskühler, verdünnte dann mit Wasser und entfernte den Jodwasserstoff mit Silberoxyd. Die warm filtrierte farblose Lösung wurde durch Salzsäure vom Silber befreit und zum Sirup verdampft, welcher beim Erkalten krystallinisch zur Glutarsäure erstarrte. Von der Mannosekarbonsäure[2] kam er zur normalen Heptylsäure durch Kochen von 35 g ihres Baryumsalzes mit 250 g Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) und 10 g rotem Phosphor während 5 Stunden am Rückflufskühler. Die erhaltene dunkle Lösung wurde mit der doppelten Menge Wasser verdünnt und das abgeschiedene Öl mit Äther extrahiert. Die durch Schütteln mit Quecksilber vom Jod befreite Lösung hinterliefs beim Verdampfen 27 g eines Öles, welches viel Jodverbindungen enthielt. Zur Zerstörung letzterer wurde es mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und mit kleinen Mengen von Zinkstaub versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde es alsdann mit Wasserdampf destilliert, mit welchem die Heptylsäure überging, die in Form ihres Baryumsalzes krystallisiert erhalten werden konnte.

Stärkere Reduktionswirkungen werden aber auch bei dieser Methode, wie im ursprünglichen Berthelotschen Verfahren, im Einschlufsrohr erzielt. Das angewandte Quantum Jodwasserstoffsäure braucht nicht grofs zu sein. Nach Gräbe[3] sollte es genügen so viel zu nehmen, dafs der Wassergehalt hinreichend ist, um aus dem sich ausscheidenden Jod und dem Phosphor wiederum Jodwasserstoff und phosphorige Säure zu bilden. Für die Carbazolindarstellung $C_{12}H_{15}N$ benutzte er folgende Verhältnisse:

6 g Carbazol $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH$ 2 g Phosphor, 7—8 g Jod-

[1] *B.* 24. 1844. — [2] *B.* 22. 372. — [3] *Ann.* 163. 352.

wasserstoffsäure. Er empfiehlt für solche Versuche schwer schmelzbares Glas anzuwenden.

Nach den neueren Angaben von LUCAS[1] erhält man aber die höchsten Reduktionsstufen der aromatischen Kohlenwasserstoffe nur bei Anwendung eines bedeutenden Überschusses der reduzierenden Agentien und bei genügend hoher Temperatur. So erhitzte er 1.5 g Anthracen im zugeschmolzenen Rohr mit der gleichen Menge roten Phosphors und etwa 8 g Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) 12 Stunden auf 250° und erhielt so die höchst mögliche Hydrierungsstufe desselben den Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{24}$. Nach sechsstündigem Erhitzen war die Wasserstoffanlagerung erst bis zum Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{20}$ fortgeschritten. GRÄBE war seinerzeit nicht über $C_{14}H_{16}$ hinausgekommen.

Chrysen hatte für unreduzierbar durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor gegolten, weil zu wenig Phosphor angewendet worden war. LIEBERMANN und SPIEGEL[2] kamen aber zum Ziele, als sie 1 Teil Chrysen mit 1 Teil rotem Phosphor und 5 Teilen Jodwasserstoffsäure (vom spezifischen Gewicht 1.7) 16 Stunden auf 250—260° erhitzten. Das Chrysen war auf diese Art in Chrysenperhydrür übergeführt worden.

Wie KRAFFT[3] gefunden hat, lassen sich die höheren Glieder der Fettsäurereihe von der Nonylsäure aufwärts durch diese Art der Reduktion passend in normale Kohlenwasserstoffe überführen. Er beschickt zu dem Zwecke die starkwandige Einschlufsröhre aus strengflüssigem Glase mit je 2—4 g der zu reduzierenden Fettsäure, 3 bis 4 Gewichtsteilen Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7), sowie 0.3—0.4 Gewichtsteilen rotem Phosphor und erhitzt nach dem Zuschmelzen zunächst auf 210—240°, jedoch nicht so hoch und so lange, dafs bei den vorgenannten, für Beendigung des Prozesses ungenügenden Mengen, merkliche Jodmengen frei werden und zersetzend wirken können. Dieses Erhitzen wiederholt man, ohne obige Zeitdauer und Temperaturhöhe wesentlich zu überschreiten, noch

[1] *B.* 21. 2510. — [2] *B.* 22. 135 u. 23. 1143. — [3] *B.* 15. 1687.

zwei- bis dreimal, wobei man zwischenein jedesmal behutsam öffnet, um den Phosphor zu erneuern und hierbei zugleich, etwa von der dritten Erhitzung beginnend, auch eine geringe ungefähr gleiche Quantität Wasser zur nachherigen Zersetzung der Phosphorverbindungen unter Regeneration von Jodwasserstoff aus einer Bürette zufliefsen zu lassen. Zum Schlufs der Reaktion schwimmt der Kohlenwasserstoff meist obenauf und kann abgehoben werden; wo nicht, erreicht man dies durch Zugabe von Wasser. Auch kann man ihn mit Äther extrahieren u. s. w.

Nach CLAUS[1] verfährt man zur Reduktion gemischt fett aromatischer Ketone zu Kohlenwasserstoffen so, dafs man 1 Mol Keton mit einem Drittel seines Gewichtes Wasser sowie seines Gewichtes rotem Phosphor zu einem Brei anrührt, und dann unter gelindem Erwärmen 4—5 Mol. Jod zusetzt. Nach achttägigem Erhitzen dieses Gemisches im offenen Kolben über freier Flamme — event. unter Zugabe einiger Tropfen Wasser — wird das braune ölartige Reaktionsprodukt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt, die von Jod rot gefärbte ätherische Schicht nach dem Abheben entwässert, sodann mit Natrium entjodet und der nach dem Abziehen des Äthers im Wasserbade gebliebene Rückstand über Natrium destilliert und fraktioniert. Man erhält dann direkt Kohlenwasserstoffe von konstantem Siedepunkt, und zwar in der Regel in einer Ausbeute von 20—25 %, im ungünstigsten Falle von 15 % vom Gewichte des verwendeten Ketons. Er stellte so z. B. Metamethylparaäthyltoluol aus Metaxylylmethylketon dar.

Will man **Jodphosphor** als solchen zur Reduktion benutzen, so verfährt man nach ANNAHEIM[2] etwa so: Man löst 60 g Jod in wenig Schwefelkohlenstoff, trägt allmählich 8 g Phosphor in kleinen Stücken ein, verdampft den Schwefelkohlenstoff rasch auf dem Wasserbade und verjagt die letzten Reste durch einen trockenen Luftstrom.

---

[1] *J. pr. Ch.* 153. 380. — [2] *Ann.* 172. 51.

4 g einer zu reduzierenden Substanz (Diamidomethyloxysulfobenzid) wurden in trockenem Zustande auf den Jodphosphor geschüttet und sofort mit etwa 30—50 ccm siedendem Wasser übergossen. Es begann augenblicklich eine lebhafte Gasentwickelung, Ströme von Jodwasserstoffsäure entwichen, die Masse verflüssigte sich und in wenigen Minuten war wohl die Reaktion beendigt, aber das Ausgangsmaterial war bei dieser Art zu reduzieren unverändert geblieben.

WILLIAMS[1] benutzte die reduzierende Wirkung einer Lösung von **arseniger Säure** in Kalilauge, um vom Nitrobenzol zum Anilin zu kommen. Zu dem Zwecke digerierte er das Nitrobenzol einige Zeit mit der Lösung, worauf sich nach kurzem Anilin durch Destillation gewinnen liefs.

Das Kalium-, resp. **Natriumsulfhydrat** wird ganz nach Art des Schwefelammoniums (siehe dort) verwandt, hat aber den Nachteil durch Abdampfen nicht entfernt werden zu können.

Magnesium, in Pulver oder Bandform, ist bisher wenig zur Reduktion organischer Körper verwendet worden. BAEYER[2] liefs es auf Säurechloride wirken, die zu dem Zwecke mit Eisessig gemischt oder in demselben gelöst werden. Phtalylchlorid lieferte Phtalaldehyd.

Sehr häufig benutzt werden **Natrium** und **Natriumamalgam** wegen ihrer sehr stark reduzierenden Kraft und der grofsen Bequemlichkeit ihrer Verwendung.

Das Natrium selbst wird meist zu Scheiben zerschnitten gebraucht, eine Form der Anwendung, die manches zu wünschen übrig läfst und namentlich da wenig angebracht ist, wo sich die Scheiben mit einer unlöslichen Schicht überziehen, die die Einwirkung der tiefer liegenden Teile verhindert.

HOFMANN[3] hat eine Presse angegeben, die es in Drahtform liefert. BRÜHL[4] bemerkt, dafs zur Herstellung feinen Natrium- oder Kaliumdrahtes (er verwendet

---

[1] *Ann.* 102. 127. — [2] *B.* 2. 99. — [3] *B.* 7. 534.
[4] *B.* 24. 3384.

solchen bis zu einem Durchmesser von 0.2 mm) ein durch Umschmelzen unter Toluol gereinigtes Metall benutzt werden sollte. Anderenfalls verstopft sich die Presse leicht, und bei Anwendung von Kalium kommen dann gefährliche Explosionen vor. Das einmal unter Toluol zu einem blanken Regulus zusammengeschmolzene Metall ist dagegen für alle Verwendungen rein genug, doch soll man es nicht unter Petroleum oder Toluol, sondern unter flüchtigen Ligroin aufbewahren. In diesem halten sich die Metalle, namentlich das Natrium, sehr lange nahezu ganz unverändert und können so unmittelbar, ohne beschnitten zu werden, zur Anwendung kommen. Auch auf folgendem Wege kommt man ohne maschinelle Vorrichtung zu sehr fein verteiltem Metall.

Man erwärmt Natrium, das sich in einer Kochflasche mit Petroleum übergossen befindet, bis auf ca. 120°. Die verkorkte Flasche wird kräftig umgeschüttelt und nach Entfernung des Stöpsels an einen vor Erschütterung geschützten Ort gestellt. Nach dem Erkalten hat dann das Metall seine feine Granulierung beibehalten. Geht man beim Erhitzen erheblich über 120° hinaus, so backt aber das fein verteilte Natrium beim Erkalten wieder zusammen. Levy und Andreocci[1] behaupten, daſs bei Anwendung von geschmolzenem Paraffin an Stelle von Petroleum ein noch feiner verteiltes Produkt erhalten werde. Nach dem Schütteln wird das Paraffin abgegossen und der Rest mit auf 50° erwärmtem Petroläther fortgenommen. Man bewahrt das Metall dann auch nach ihnen am besten unter niedrig siedendem Ligroin auf, um es vor dem Gebrauche schnell trocknen zu können.

Beim Eingieſsen von Wasser in Kolben, in denen bei einer Reaktion nicht verbrauchtes Natriummetall vorhanden sein kann, ist, falls irgendwie gröſsere Mengen Natrium im Spiel sind, bekanntlich das Eintreten einer — schon allein durch die mit groſser Kraft umhergeschleuderten Glassplitter oft recht gefährlichen — Explosion unvermeidlich. Sehr viel besser ist es schon, wenn es sich nur um geringe

[1] *B.* 21. 1464.

engen Natrium handeln kann, gestoſsenes Eis an Stelle
s Wassers zu verwenden; bei gröſseren Quantitäten
er ist es vorzuziehen, den Kolben, falls er sonst nicht
entleeren ist, zu zerschlagen.

Man läſst Natrium auf wässerige, alkoholische und
therische Lösungen wirken.

Zur Beschleunigung seiner Wirkung stumpft man
eist von Zeit zu Zeit das entstandene Natriumhydroxyd
it einer Säure unter Beobachtung der Vorsicht, daſs
icht die Flüssigkeit als solche sauer wird, ab.

Andererseits ist oft das Auftreten von freiem Ätznatron,
hne daſs die Flüssigkeit auch nur vorübergehend durch
ine stärkere Säure sauer gehalten werden darf, störend.
n solchem Falle setzt man der Lösung von vornherein
ine zu dessen Abstumpfung genügende Menge Natrium-
ikarbonat zu.

Eine Lösung von Natrium in Methylalkohol (nicht
Äthylalkohol) ist nach KLINGER[1] (siehe weiterhin WITTS
Bemerkung über Zinnoxydulnatron) besonders zur Reduktion
von Nitrokörpern zu Azokörpern geeignet. Er verfuhr
zu dem Zwecke so: 10 Teile Natrium wurden in 250 Teilen
Methylalkohol gelöst, 30 Teile reines Nitrobenzol zugefügt,
worauf die Lösung 5—6 Stunden am Rückfluſskühler
auf dem Wasserbade bis zum Sieden erhitzt wurde. Sie
färbt sich braunrot und bleibt vollkommen klar. Nach
dem Abdestillieren des Methylalkohols wird die Farbe
heller, Krystalle von Natriumformiat scheiden sich aus,
und endlich bleibt eine öldurchtränkte, hellgelbe Masse
zurück. Behandelt man diese mit Wasser, so fällt hell-
gelbes flüssiges Azoxybenzol aus, das sehr bald erstarrt.
Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung

$$4C_6H_5NO_2 + 3CH_3ONa = 2(C_6H_5N)_2O + 3HCO_2Na + 3H_2O,$$

und die Ausbeute ist sehr reichlich. Aus 30 g Nitro-
benzol wurden 23 g Azoxybenzol statt der sich theoretisch
berechnenden 26 g, also 90%, erhalten.

Bei *p*- und *o*-Nitrotoluol konnten nach dem Verfahren
Azoxytoluole nicht erhalten werden.

---

[1] *B.* 15. 866.

Reduktionswirkungen mit Natrium in äthylalkoholischer Lösung erzielt man am besten so, daſs man das Natrium in die kochende Lösung einträgt. Zuerst ist wohl BAEYER[1] so behufs Reduktion des Chloroxindolchlorids verfahren.

Auch WISCHNEGRADSKY[2] kam so vom Äthylpyridin zum Hexahydroäthylpyridin.

LADENBURG,[3] welcher dann die Methode wegen ihrer groſsen Brauchbarkeit ganz besonders empfohlen hat, giebt an, daſs es wesentlich zu sein scheint, absoluten Alkohol in möglichst geringem Überschuſs zu nehmen und dafür zu sorgen, daſs die Temperatur fortwährend die des Siedepunktes der alkoholischen Lösung sei.

Zur Umwandlung von Pyridin in Piperidin löste er in einem geräumigen Kolben, der mit einem Rückfluſskühler verbunden war, 20 g Pyridin in 150 g absolutem Alkohol und erwärmte auf dem Wasserbade. Dann trug er nicht zu langsam 75 g in Stücke zerschnittenes und unter trockenem Äther aufbewahrtes Natrium ein. Sobald die Reaktion träge wurde oder sich Natriumalkoholat ausschied, setzte er Alkohol zu, und führte die Reaktion überhaupt so schnell als möglich zu Ende.

Ist alles Natrium verbraucht, so läſst man erkalten, fügt etwa das gleiche Volum Wasser zu und destilliert vorsichtig aus einem Bade ab. Das gebildete Piperidin geht fast vollständig mit dem Alkohol über. Nach dem Neutralisieren mit Salzsäure wird das Destillat zur Trockne gedampft. Die Ausbeute ist so gut wie theoretisch.

Zur Reduktion des α-Lutidylalkins[4] $C_5H_4(CH_2.CH_2.CH_2OH)N$ wurden 50 g Natrium, welche in einem geräumigen mit Rückfluſskühler versehenen Kolben erhitzt wurden, mit der heiſsen Lösung von 13 g Base in der 10fachen Menge absoluten Alkohols übergossen und, sobald die Reaktion träge wurde, weiter heiſser absoluter Alkohol zugegeben. Durch Zerlegung mit Wasser, Ausschütteln mit Äther und Verdunsten dieses kam er zu

---

[1] *B.* 12. 459. — [2] *B.* 13. 2401. — [3] *Ann.* 247. 51. u. 80.
[4] *B.* 24. 1674.

er um 6 Wasserstoffatome reicheren Base $C_5H_9(CH_2.CH_2.CH_2OH)NH$, welche die Zusammensetzung der Conhydrins hat.

Zur Darstellung des Pentamethylendiamins aus Trimethylencyanür verfuhr er so, daſs er letzteres in der 8fachen Menge absoluten Alkohols löste und nach und nach 4 Teile Natrium unter Ausschluſs von Feuchtigkeit eintrug.

$$CN.CH_2.CH_2.CH_2.CN + 4H_2$$
$$= NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2.$$

Während so das Pentamethylendiamin leicht zugänglich geworden ist, war es nach den bis zu diesem LADENBURGschen Verfahren verwendeten anderen Reduktionsmethoden nur spurenweise zu erhalten.[1]

Die erste Überführung von Cyaniden in Amide durch Wasserstoff in statu nascendi hat übrigens MENDIUS[2] ausgeführt, indem er von der Blausäure zum Methylamin $HCN + H_4 = CH_3NH_2$ kam. Ihm dienten alkoholische Salzsäure und Zink als Wasserstoffquelle.

Weit stärker reduzierend, resp. wasserstoffanlagernd als in äthylalkoholischer wirkt Natrium aber in amylalkoholischer Lösung.[3]

Es sinkt hierbei im Amylalkohol zu Boden, wodurch leicht ein Springen der Gefäſse herbeigeführt wird. TAFEL[4] empfiehlt zur Vermeidung dieses Übelstandes den Boden des Kolbens durch Einwerfen von grobem Sand oder dergleichen vor direkter Berührung mit dem Metall zu schützen.

Ausgearbeitet, und zwar speziell für Hydrierung von Naphtalinderivaten, ist diese Methode zuerst von BAMBERGER[5] in der Form, daſs man die kochende amylalkoholische Lösung der zu reduzierenden Substanz in kontinuierlichem Strahl zur Gesamtmenge des zur Reduktion bestimmten Natriums hinzuflieſsen läſst; letzteres befindet sich in Form dünner Scheiben in einem geräumigen,

---

[1] *B.* 16. 1151. — [2] *Ann.* 121. 129.
[3] Siehe auch BAEYER *B.* 12. 459. — [4] *B.* 20. 250.
[5] *B.* 20. 2916.

möglichst langhalsigen und mit gut funktionierendem Kühler versehenen Kolben. Die Reaktionstemperatur wird bis zum Verschwinden der letzten Natriumpartikel beim Siedepunkt des Amylalkohols erhalten.

BAMBERGER bemerkte seinerzeit ausdrücklich, daſs die hydrierten Basen auch entstehen, wenn man das Natrium allmählich in die kochende alkoholische Lösung einträgt, jedoch in erheblich geringerer Menge; wendet man dabei Äthylalkohol an, so sinkt die Ausbeute auf ein Minimum herab, und der weitaus gröſste Teil des z. B. verwandten Naphtylamins geht unverändert aus dem Reduktionsprozeſs hervor. (Siehe weiterhin.)

Für gewöhnlich sollte man folgender Art arbeiten:

Nachdem das Natrium, von welchem das Anderthalb- bis Zweifache der von der Theorie geforderten Menge angewandt wird, sich aufgelöst hat — bei Anwendung von 15 g, denen in der Regel 150 g Amylalkohol entsprechen, sind dazu etwa 30 Minuten erforderlich — wird die noch heiſse Flüssigkeit in Wasser gegossen, die leichtere Schicht abgehoben, mit Pottasche getrocknet, der Amylalkohol mit Benutzung eines Kolonnenaufsatzes abdestilliert und der Rückstand entweder durch Krystallisation oder fraktionierte Destillation gereinigt. Die Ausbeuten schwanken zwischen 40 und 80% der Theorie, in vereinzelten Fällen erreichen sie fast die theoretische Zahl.[1]

Später hat er[2] dann angegeben, daſs man auch beim Eintragen des Natriums, und zwar in Portionen von je 4—5 g, in die siedende Lösung zum Ziele komme, ja, daſs diese Art zu arbeiten, unstreitig zweckmäſsiger ist, als das Einflieſsenlassen der amylalkoholischen Lösung zur Gesamtmenge des Natriums, weil letzteres so langsamer und ergiebiger zur Wirkung komme. Nur in denjenigen Fällen, in welchen die entstehende Hydrobase zu unbeständig ist, um längeres Erhitzen auf 130° ohne Gefahr zu ertragen, dürfte es ratsamer sein, das gesamte Natrium auf einmal in Reaktion zu bringen. In jedem Falle aber muſs man gegen das Ende der Operation, sobald

[1] *B.* 20. 3075. — [2] *B.* 22. 944.

ie Auflösung des Metalls anfängt träge zu werden, urch nachträglichen Zusatz kochenden Amylalkohols der ‹eaktion zu Hülfe kommen.

Die Hydrierung des 1.5-Naphtylendiamins (Schmelzpunkt 189°) geschah also z. B. so: 14 g der Base wurden in 200 g kochendem Amylalkohol gelöst und mit 18—20 g in Scheiben geschnittenen Natriums in Portionen von je 4—5 g versetzt. Dabei schlug die anfangs dunkelrote Farbe der Flüssigkeit in ein helleres Braun um. Da das salzsaure Salz des entstandenen 1.5-Tetrahydronaphtylendiamins

$$\mathrm{C_{10}H_6(NH_2)_2} + \mathrm{H_4} = \mathrm{C_{10}H_{10}(NH_2)_2}$$

H NH₂ / H H / H H / NH₂ H $+ H_4 =$ H H.NH₂ / H H₂ / H H₂ / NH₂ H₂

in Wasser sehr leicht, in Amylalkohol aber äußerst schwer löslich ist, konnte ihm die hydrierte Base durch öfteres Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser quantitativ entzogen werden.

Das Verfahren bietet vor der Anwendung der Jodwasserstoffsäure viele Vorteile. Man operiert in offenen Gefäßen, kann größere Quantitäten auf einmal in Angriff nehmen und erreicht — wenn auch nicht ausnahmslos — die gleichen Resultate wie mit jener. So gelingt es ohne Schwierigkeit in das Phenanthren 4 Wasserstoffatome einzuführen, zu welchem Zwecke man sonst den Kohlenwasserstoff 6—8 Stunden im Einschlußrohr mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 220—240° erhitzen mußte. In vereinzelten Fällen beobachtet man sogar Reduktionswirkungen, zu welchen das Jodwasserstoffverfahren überhaupt nicht befähigt ist. So nimmt das Reten, welches der genannten Säure bei 100° widersteht, durch Natrium und Amylalkohol 4 Atome Wasserstoff auf, und wird das der Hydrierung bisher gänzlich unzugängliche Diphenyl, welches durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 280° nicht beeinflußt wird, nach diesem Verfahren mit Leichtigkeit zu mehr als 70% in ein flüssiges Tetrahydroderivat übergeführt.

Anthracen nimmt so nur 2 Atome Wasserstoff
während Jodwasserstoff und Phosphor eine vollstä
Hydrierung ermöglichen, und auf dem Gebiete der
ringigen, so sehr viel schwieriger reduzierbaren Ko
wasserstoffe, versagt die Methode überhaupt ihren Di
Das Verfahren gestattet also nicht die Addition bis
höchsten Hydrierungsstufe, vielleicht läſst sich das
erreichen, wenn der Amylalkohol durch ein h
siedendes Produkt, z. B. durch sekundären Oktylalko
der bei 180° siedet, ersetzt wird.

Beim Anilin[2] ist derselbe allerdings ohne E
versucht worden, und ebensowenig gelang es Brü
das Anhydrid der Kampfersäure in siedender Napht
lösung mit Natrium und Borneol (einem Alkohol
Siedepunkt 212°) zu reduzieren.

Das Natrium verwendet man in ätherischer Lö
so, daſs man die zu reduzierende Substanz in dem 5
6-fachen Volum nicht entwässerten Äthers löst und
Metall einträgt, oder man löst den Körper in so
Äther, Benzol etc., daſs Natrium in dieser Flüssig
zu Boden sinkt, und schichtet sie nunmehr auf Wa

Bogdanowska[4] kam durch Behandeln des Dibe
ketons zum entsprechenden sekundären Alkohol, al
das Keton in Äther löste, diese Flüssigkeit auf
Lösung von Natriumbikarbonat goſs und Natrium
kleinen Stückchen unter Kühlung des Kolbens mit W
zugab. Die Reaktion dauert 6—7 Tage. Man
mindestens das dem Keton gleiche Gewicht an Nat
verwenden und dafür sorgen, daſs genügend Bikarb
vorhanden ist, um das Auftreten von Ätznatron
vermeiden. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaſsre
steigt die Ausbeute auf 80% der theoretisch mögli
Menge an Dibenzylkarbinol.

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}{>}CO + H_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}{>}CH(OH).$$

---

[1] *B.* 25. 3345. — [2] *B.* 22. 1311. — [3] *B.* 25. 1792.
[4] *B.* 25. 1272.

Die Verwendung des **Natriumamalgams** entspricht ganz der des Natriums, nur wirkt es weniger heftig als dieses.

Man erhält es bekanntlich durch direktes allmähliches Eintragen von Natrium in Quecksilber, das sich am besten in einem Porzellanmörser befindet. Wegen der dabei auftretenden giftigen Quecksilberdämpfe muſs man unter einem gutziehenden Abzuge arbeiten. Man mache es womöglich $2^1/_2{}^0/_0$ig, weil es sich dann, wie TAEEL[1] angiebt, pulvern und durch ein Porzellansieb schlagen läſst, so daſs nicht über erbsengroſse Stücke erhalten werden.

Von der richtigen Beschaffenheit des Amalgams hängt nach Übereinstimmung aller ausschlaggebenden Experimentatoren[2] das Gelingen empfindlicher Reaktionen durchaus ab. Man erhält es nach ASCHAN[3] durch Herstellung aus einem sorgfältig gereinigten Quecksilber in einem Gefäſs, in dem seine Verunreinigung durch fremde Metalle ausgeschlossen ist. Ein Gehalt des Amalgams an Kohlenstoff ist auch zu vermeiden, weshalb das angewandte Natrium sorgfältig von Öl befreit werden muſs. Dem genannten Autor zufolge rufen die Beimengungen im Quecksilber wahrscheinlich galvanische Ströme hervor, welche den Wasserstoff in Form von Molekülen und somit unwirksam entbinden. ASCHAN hat auch die Methode aufgefunden, bei welcher die Leistungsfähigkeit des Natriumamalgams als Reduktions-, resp. Wasserstoffadditionsmittels am vollendetsten zum Ausdruck kommt, das ist bei Anwesenheit von Kohlensäure. Wenn man z. B. das Natriumsalz der Benzoesäure mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung kocht, findet allerdings Hydrierung statt, allein die Reaktion verläuft um so träger, je mehr Alkali sich in der Lösung ansammelt. Zeitweiliges Abstumpfen desselben mit Mineralsäuren hilft wenig, das Amalgam wird dann wohl rascher verzehrt, aber der Wasserstoff wird nicht fixiert. Dagegen geht die Hydrierung schnell und vollständig vor sich,

---

[1] *B.* 22. 1870. — [2] *B.* 25. 1255. — [3] *B* 24. 1865.

wenn man das entstehende Alkali fortwährend durch Kohlensäure bindet. Er arbeitete speziell folgender Art:

50 g Benzoesäure werden in 250 ccm Sodalösung (10%) gelöst und die Lösung in einem starkwandigen, mit Luftkühlrohr versehenen Kolben, der in ein geräumiges kochendes Wasserbad eingesenkt ist, mit $2^1/_2$ kg Natriumamalgam in Portionen von 300—400 g zusammengebracht. Durch ein weites Glasrohr wird während der Dauer der Operation ein schwacher Strom von Kohlendioxyd in die Lösung eingeleitet, infolgedessen fast aller Wasserstoff fixiert wird. Von Zeit zu Zeit ist es nötig, das zerflossene Quecksilber zu entfernen und auch kleine Mengen von Wasser zuzusetzen, sobald Natriumbikarbonat auszukrystallisieren beginnt. Nach 20—25 Stunden ist die Reaktion beendigt, was man daran erkennt, dafs nach dem Ansäuern einer kleinen Probe der Flüssigkeit eine Säure ausfällt, die im Gegensatz zur Benzoesäure auch nach mehrstündigem Stehen in der Kälte flüssig bleibt. Diese neue Verbindung ist Tetrahydrobenzoesäure.[1] Nebenbei sei bemerkt, dafs man von ihr zur Hexahydrobenzoesäure kommt, wenn man sie Bromwasserstoffsäure addieren läfst, was sie unter Aufhebung der letzten in ihr enthaltenen doppelten Bindung leicht thut, und nun im Hydrobromprodukt wiederum mit Hülfe von Natriumamalgam das Bromatom durch Wasserstoff ersetzt.

Mit Hülfe dieser Reduktionsmethode hat Baeyer[2] jetzt auch den einfachsten Zucker aus der Inositgruppe, den „Chinit" synthetisch aufgebaut. Inosit ist nach Maquenne ein Zucker $C_6H_{12}O_6$ mit geschlossener Kette, ein Hexamethylenderivat. Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf Bernsteinsäureäthylester erhält man bekanntlich Succinylobernsteinsäureester

$$\begin{array}{c} CH_2-CO-CH.COO.C_2H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ C_2H_5.COO.CH-CO-CH_2. \end{array}$$

Die aus dieser Verbindung zu erhaltende Succinylobernsteinsäure verliert leicht zweimal die Elemente der

[1] *B.* 24. 2619. — [2] *B.* 25. 1038.

Kohlensäure, was zum Diketohexamethylen $\begin{array}{l} CH_2 - CO - CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - CO - CH_2 \end{array}$ führt. Die Wasserstoffaddition an diesen ringförmigen Atomkomplex führte BAEYER so aus, daſs er 5 g des Ketons und 260 g Natriumamalgam in einer Lösung von Natriumbikarbonat unter Durchleiten eines starken Kohlensäurestromes ca. 7 Stunden aufeinander wirken lieſs, wobei das Eintragen des Natriumamalgams anfangs in kleinen Portionen stattfand. Das Produkt der Reaktion

$$\begin{array}{c} H \quad OH \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH_2 \\ H_2C \diagdown \quad \diagup CH_2 \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ H \quad OH \end{array}$$

, dieses Glykol, das Dioxyhexamethylen „Chinit“ hat das Aussehen und verhält sich ganz wie ein Zucker der Inositgruppe.

Früher hat man auch salzsaures Gas ins Natriumamalgam geleitet, und LIPPMANN[1] bekam auf diesem Wege nach dem Überschichten von flüssigem Amalgam mit Benzoylchlorid Benzylalkohol.

$$C_6H_5COCl + H_4 = C_6H_5CH_2OH + HCl.$$

Auch beim Natriumamalgam erhöht und beschleunigt, also wie beim Natrium, die Abstumpfung des entstandenen Natriumhydroxyds durch eine Säure die Wirkung. Wie sehr die Wirksamkeit je nach den Versuchsbedingungen varieren kann, beweisen die zahlreichen hydrierten Phtalsäuren, die BAEYER[2] mit seiner Hülfe erhalten hat. Daſs es aber recht häufig angebracht ist, das teilweise verbrauchte Natrium durch eine Säure, die nicht Kohlensäure zu sein braucht, abzustumpfen, geht aus dem glänzenden Erfolge hervor, mit welchem EMIL FISCHER[3] für die Synthese des Traubenzuckers die Laktone in saurer Lösung reduziert hat.

---

[1] *Z. Ch.* 1865. 700. — [2] *Ann.* 251. 290. — [3] *B.* 23. 932.

Das Lakton oder der laktonhaltige Sirup wird in einer Schüttelflasche in 10 Teilen Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure schwach angesäuert, bis zur beginnenden Eisbildung in einer Kältemischung gekühlt und dann eine kleine Menge $2^1/_2$%igen Natriumamalgams eingetragen. Beim kräftigen Umschütteln wird dieses rasch ohne Entwickelung von Wasserstoff verbraucht. Man fährt mit dem Zusatze des Amalgams unter dauerndem Schütteln und zeitweisem Abkühlen fort, während durch häufigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Reaktion der Flüssigkeit stets sauer erhalten wird, bis gegen Ende der Operation Wasserstoff entweicht. Die Menge des Natriumamalgams wird für den einzelnen Fall am besten empirisch ausprobiert, indem man kleine Proben der Lösung, etwa 0.2 ccm, mit FEHLINGscher Flüssigkeit titriert. Das Maximum der Reduktion der Kupferlösung bezeichnet den Punkt, an dem die Reduktion unterbrochen wird. Reine Laktone brauchen etwa ihre 10—15fache Menge an $2^1/_2$%igem Amalgam.

WEIDEL[1] verwandte es dagegen in alkalischer Lösung und löste 40 g Nikotinsäure in 800 ccm 25%iger Kalilauge. Er kochte so lange unter allmählicher Zugabe von 4%igem Natriumamalgam, bis die Ammoniakentwickelung aufhörte, was nach 3—4 Stunden der Fall war.

Das Natriumamalgan wird außerdem in alkoholischer, ätherischer und essigsaurer Lösung verwendet. CLAUS[2] trug z. B. in reines Bittermandelöl, das in dem 5—6fachen Gewicht nicht-entwässerten Äthers aufgelöst war, einen Überschuß von teigartigem Natriumamalgam ein. Es trat sofort energische Reaktion ein, durch welche der Äther ins Sieden geriet, weshalb stark gekühlt wurde, da die Produkte um so weniger gefärbt ausfielen, je niedriger die Temperatur gehalten worden war.

TAFEL[3] hat eine sehr bequeme Methode zur Darstellung von Aminen auf der Reduktion von Hydrazonen gegründet. Phenylhydrazin tritt bekanntlich mit Alde-

[1] *M. Ch.* 11. 510. — [2] *Ann.* 137. 92. — [3] *B.* 22. 1855.

hyden und Ketonen unter Wasserausscheidung in quantitativer Weise zu ihnen zusammen, und ihre Reduktion mufs dann 2 Aminkörper liefern

$$\underset{\text{Acetonphenylhydrazin}}{{}^{CH_3}_{CH_3}{>}C:N.HN.C_6H_5} + H_4 = \underset{\text{Isopropylamin}}{{}^{CH_3}_{CH_3}{>}CH.NH_2} + \underset{\text{Anilin.}}{NH_2.\ C_6H_5}$$

Die Ausführung dieser erfolgt in folgender Art: Die Hydrazone werden in der 10—20fachen Menge Alkohols gelöst oder suspendiert und dann unter fortwährendem Schütteln und Kühlen je 25 ccm Eisessig auf einmal und hierauf 250 g $2^1/_2$%iges Amalgam allmählich eingetragen. Die Temperatur wird innerhalb 2—3 Grade konstant gehalten, und man sorgt dafür, dafs vom Eisessig stets ein ziemlicher Überschufs vorhanden ist. An Amalgam wurde immer das Doppelte der theoretischen Menge angewendet, und die Verarbeitung von 3500 g Amalgam erforderte etwa 2 Stunden. Nach beendeter Reaktion, bei welcher sich zum Schlufs Natriumacetat ausscheidet, wird direkt mit Natron übersättigt und destilliert. Hochsiedende Basen trennt man nach TAFEL so vom Anilin, dafs man das Wasserdampfdestillat mit Schwefelsäure oder Salzsäure genau neutralisiert und auf dem Wasserbade einengt. Extraktion mit Äther entfernt dann alles Anilin. (Siehe MILLERS Methode S. 446.)

Natriumhydrosulfit, $NaHSO_2$, in dem man ein brauchbares Mittel für Reduktionen erwarten sollte, scheint bisher zu diesem Zwecke keine Verwendung gefunden zu haben. Versuche des Verfassers in einem Spezialfalle, für den es geeignet schien, ergaben kein Resultat.

SAYTZEFFS[1] Arbeiten beweisen die stark reduzierende Kraft des mit Wasserstoff beladenen **Palladiums.** Er führte mittelst desselben z. B. Nitrobenzol in Anilin über. Die Methode läfst an Bequemlichkeit alles zu wünschen übrig.

Die reduzierende Wirkung des **Phenylhydrazins** ist zuerst von BAEYER erkannt worden. HALLER[2] gelangte

[1] *J. pr. Ch.* 114. 128. — [2] *B.* 18. 92.

mit seiner Hülfe vom Pseudokumidin zum Pseudokumol. ZINCKE[1] führte mit ihm Chinon in Hydrochinon über. MERZ und RIS[2] bemerkten gelegentlich ihrer Versuche, das damals noch recht schwer gewinnbare *o*-Nitroanilin[3] auf bequemem Wege aus *o*-Nitrophenol zugänglich zu machen, daſs sowohl die Ortho-, wie die Paraverbindung heftig mit Phenylhydrazin reagieren. BARR[4] fand dann im Verfolg dieser Beobachtung, als er Nitrophenol mit 2 Mol. mit Xylol verdünntem Phenylhydrazin (dem Doppelten der Theorie) erwärmte, daſs unter heftiger Gasentwickelung eine Umsetzung eintrat, infolge welcher beim Erkalten Krystalle ausfielen, die sich als Amidophenol erwiesen: es war also die Nitro- in die Amidogruppe übergegangen.

SEIDEL[5] fand die gewöhnlichen Reduktionsmittel dem Farbstoff $C_{18}H_{12}N_2O_2$ gegenüber von kaum bemerkbarer Einwirkung. Erhitzte er ihn aber mit Phenylhydrazin, welches mit Xylol verdünnt ist, so trat bei 120° unter Lösung eine lebhafte Stickstoffentwickelung ein, und alsbald schied sich ein in farblosen Blättchen krystallisierender Körper ab. Bei der Reaktion spaltete sich das Phenylhydrazin quantitativ in 1 Mol. Benzol, 2 Stickstoff- und 2 Wasserstoffatome, welche letztere sich dem Farbstoffe zuaddierten und ihn in die Leukobase $C_{18}H_{14}N_2O_2$ überführten. Anilin und Ammoniak traten nicht auf.

Das Phenylhydrazin mag noch in vielen Fällen von Nutzen sein, da es die Ausführung von Reduktionen durch freiwerdende Wasserstoffatome bei höherer Temperatur in offenen Gefäſsen in so bequemer Weise gestattet.

Phosphor und Natronlauge führen Purpurin (Trioxyanthrachinon) in Purpuroxanthin[6] (Metadioxyanthrachinon) über.

Die **phosphorige Säure,** welche als reduzierendes Agens keine besonderen Vorteile bietet, ist nur selten für diesen Zweck verwendet worden.

---

[1] *B.* 18. 787. — [2] *B.* 19. 1754.
[3] Siehe *B.* 25. 985. und *D. R.-P.* 66060.
[4] *B.* 20. 1498. — [5] *B.* 23. 186. — [6] *Ann. Ch. Ph.* 5. 18. 224.

Auch **Schwefelwasserstoff** wirkt auf organische ubstanzen reduzierend, jedoch kaum in neutraler oder aurer Lösung. Im letzteren Falle erreicht man noch ielleicht dann eine Einwirkung, wenn man ihn in statu ıascendi anwendet, was man so erreichen kann, daſs nan in saure Lösungen Schwefelzink, Schwefelbaryum oder Schwefelcalcium etc. etc. einträgt.

Nach MERZ und WEITH soll er auch in Gegenwart von Kupferpulver besser wirken.

BERNTHSEN[1] erwähnt, daſs Methylenrot (leicht durch Zink und Salzsäure, aber auch durch Zinnchlorür und Salzsäure, sowie) durch Schwefelwasserstoff reduziert wird.

$$C_8H_9N_2S_2Cl + 2H_2S = C_8H_{12}N_2S.HCl + 3S.$$

Fast niemals in dieser Form verwendet, ist er ein häufig kaum zu ersetzendes Mittel für Reduktionswirkungen in alkalischer Lösung. Seine Wirkung beruht bekanntlich darauf, daſs seine beiden Wasserstoffatome sich mit Sauerstoff zu Wasser verbinden, während der Schwefel als solcher abgeschieden wird, resp. im überschüssigen Schwefelalkali gelöst bleibt. Arbeitet man in ammoniakalischer Lösung, so kann man schlieſslich durch längere Zeit fortgesetztes Kochen mit Wasser seinen gesamten Überschuſs wieder entfernen.

Gewöhnlich verfährt man so, daſs man nach Zusatz von Ammoniak zu der zu reduzierenden Flüssigkeit in diese Schwefelwasserstoff einleitet, wenn nötig, wiederum Ammoniak zusetzt und das Schwefelwasserstoffeinleiten viederholt u. s. f.

ZININ[2] reduzierte die erste Nitrogruppe auf diesem Vege zur Amidogruppe, indem er Nitrobenzol mit alkoolischem Schwefelammonium in Amidobenzol überführte. Dies war die erste Darstellung einer stickstoffhaltigen Base aus einem stickstofffreien Körper, dem Benzol, auf ynthetischem Wege, und sie erregte in der damaligen Zeit als ein Schritt zum Aufbau von Alkaloiden auſserrdentliches Interesse.

---

[1] *Ann.* 251. 23. — [2] *Ann.* 44. 283.

Durch **Schwefelammonium** kann man bei Anwesenheit mehrerer Nitrogruppen eine nach der anderen reduzieren. Und man kann sogar Orthonitroanilin[1] selbst stundenlang mit Schwefelammonium kochen, ohne daſs seine neben der Amidogruppe vorhandene Nitrogruppe angegriffen wird. Früher hielt man diese Methode überhaupt für die einzige in solchem Falle brauchbare, jedoch kann man dies auch mit anderen Reduktionsmitteln erreichen.

Sehr häufig verwendet man alkoholische Lösungen von Schwefelammonium, welche etwas schwächer zu wirken scheinen, als wässerige. So giebt SCHULZE[2] an, daſs *m*-Nitrobenzamid durch wässeriges, nicht durch weingeistiges Schwefelammonium reduziert wird.

Bei vielen Gelegenheiten bietet aber auch sonst die alkoholische Lösung groſse Vorzüge. So teilen FRIEDLÄNDER und OSTERMAIER[3] mit, daſs sie für die Darstellung des Karbostyrils nur die Methode von MORGAN[4] zweckmäſsig fanden, welche in der Reduktion des Orthonitrozimmtsäureesters mit wässerigem Schwefelammonium besteht, wenn sie die wässerige Lösung durch eine alkoholische ersetzten. Bei MORGANS Reduktion der freien Nitrosäure beeinträchtigt die Bildung bedeutender Mengen harziger Produkte nämlich wesentlich die Ausbeute und erschwert die Reinigung des Karbostyrils. Verwendet man bei Darstellung von Karbostyril aus Orthonitrozimmtsäureester dagegen alkoholisches Schwefelammonium, so verläuft die Reaktion ohne die geringste Harzbildung, indessen entsteht hierbei neben Karbostyril stets in gröſserer oder geringerer Menge ein dem Karbostyril ähnlicher Körper, das Oxykarbostyril, der bei der Reduktion mit wässerigem Schwefelammonium nur spurenweise auftritt, ohne daſs es ihnen gelang, durch Variieren der Konzentration resp. der Quantität des Reduktionsmittels oder der Dauer der Einwirkung seine Entstehungsbedingungen zu präcisieren. Zur Gewinnung beider Substanzen verfahren sie in folgender Weise:

---

[1] *B.* 25. 987. — [2] *Ann.* 251. 158. — [3] *B.* 14. 1916.
[4] *Ch. N.* 36. 269.

Orthonitrozimmtsäureester wird in Portionen von 30—40 g mit einem Überschuſs von konzentriertem alkoholischen Schwefelammonium einige Stunden im Wasserbade in starkwandigen Sodaflaschen erwärmt. Nach vollendeter Reduktion scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ein Teil des Oxykarbostyrils als Ammoniaksalz in glänzenden Blättchen aus und kann durch Abfiltrieren gewonnen werden. Die alkoholische durch ausgeschiedene Schwefel stark braun gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit sehr verdünnter heiſser Natronlauge extrahiert. Kohlensäure fällt aus der alkalischen Lösung reines Karbostyril, während Oxykarbostyril sich erst auf Zusatz von Schwefelsäure ausscheidet.

Zur Reduktion einer Nitrogruppe von dreien eignet sich ebenfalls alkoholisches Schwefelammonium. Schon Tiemann[1] hatte Trinitrotoluol zu Dinitrotoluidin reduziert. Die schlechte Ausbeute, welche Beilstein[2] nach dem Verfahren erhielt, veranlaſste ihn, ein bessere Ausbeute lieferndes, von ihm aufgefundenes mitzuteilen. Nach ihm ist es vorteilhafter, 1 Teil Trinitrotoluol mit 2 Teilen Weingeist anzurühren und dazu allmählich die theoretische Menge Schwefelwasserstoff (3 Mol.) in Form einer konzentrierten wässerigen Lösung von Schwefelammonium zuzufügen. Nach jedem Zusatz desselben reibt man den Niederschlag gut durch, läſst dann kurze Zeit stehen und fällt endlich mit Wasser. Den abfiltrierten und gewaschenen Rückstand kocht man so lange mit verdünnter Salzsäure aus, als Ammoniak in dieser noch eine Fällung verursacht. Durch Umkrystallisieren erhält man schlieſslich reines Dinitrotoluidin.

Bader[3] erhielt in folgender Art mit fast quantitativer Ausbeute aus Trinitrobenzol Dinitroamidobenzol: 15 g von ersterem werden mit 450 ccm absolutem Alkohol in einem geräumigen Kolben übergossen und am Rückfluſskühler auf dem Wasserbade gekocht, bis sich alles gelöst hat. Alsdann läſst man aus einem Scheidetrichter

---

[1] *B.* 3. 218. — [2] *B.* 13. 243. — [3] *B.* 24. 1654.

durch die Kühlröhre tropfenweise ca. 90 ccm Schwefelammonlösung einfließen, wobei jedoch der Kolbeninhalt fortwährend in starkem Sieden erhalten werden muß. Schon durch die ersten Tropfen des zugesetzten Reduktionsmittels wird die Lösung braunrot gefärbt. Nachdem alles eingeflossen ist, läßt man noch 1—1$^1/_2$ Stunden weiter sieden und gießt dann unter heftigem Rühren in 2—3 l eiskalten Wassers, wobei sich das Dinitroanilin sogleich in gelben Flocken ausscheidet.

Alkoholisches Schwefelammonium wird auch als reduzierendes Agens im Einschlußrohr verwendet, so von Schöpff zur Reduktion der *m*-Nitro-*p*-Anilidobenzoesäure.

Beilstein und Kurbatow[1] ließen auch in der Hoffnung, nur eine Nitrogruppe im Chlordinitrobenzol zu reduzieren, alkoholisches Schwefelammonium auf diesen Körper einwirken, erhielten aber nicht Chlornitroanilin, sondern ein schwefelhaltiges Derivat, entstanden durch Austausch von Chlor gegen Schwefel. Versuche auch in anderen Reihen überzeugten sie, daß Schwefelwasserstoff auf Chlornitroderivate nur dann reduzierend einwirkt, wenn in den Nitrokörpern die Nitrogruppe nicht neben Chlor oder einer anderen Nitrogruppe gelagert ist, also z. B. im symmetrischen Nitrodichlorbenzol. In allen anderen Fällen wird durch Schwefelwasserstoff das Chlor oder die Nitrogruppe gegen Schwefel oder Schwefelwasserstoff ausgewechselt.

Schweflige Säure[2] wirkt nur auf wenige Verbindungen reduzierend und dient vorwiegend zur Überführung von Chinonen in Hydrochinone. Durch die wässerigen Chinonlösungen wird schwefligsaures Gas geleitet. Beim Chinon par excellence wird die Flüssigkeit durch Bildung eines Zwischenproduktes, des Chinhydrons, erst braun,

[1] *B.* 11. 2056.

[2] Nach Neumann entwickelt man schwefligsaures Gas aus einem Kippschen Apparat, welcher mit roher konzentrierter Schwefelsäure und einem zu Würfeln verarbeiteten Gemisch von 3 Teilen Calciumsulfit und 1 Teil Gips gefüllt ist. 0.5 kg erzeugen einen ungefähr 30 Stunden anhaltenden konstanten Gasstrom. (*B.* 20. 1584.)

entfärbt sich aber wieder unter Bildung von Hydrochinon, das mit Äther extrahiert wird. (Siehe S. 388.)

Claus und Berkefeld[1] fanden die Überführung des 4.5. Dichlor. 1.2. xylo. 3.6. chinon ins Hydroderivat auffallend schwierig. Selbst durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure ist die Reaktion nicht zu erzwingen, und für die Einwirkung von schwefliger Säure ist es nötig eine konzentrierte wässerige Lösung von ihr mit dem Chinon einige Zeit im Einschlufsrohr auf 100° zu erhitzen.

Mit **Traubenzucker** oder Milchzucker reduziert man so, dafs man zu alkalischen Lösungen eine etwa 10°/oige Lösung derselben setzt und alsdann zum Kochen erhitzt. Er wird vielfach zur Reduktion von Farbstoffe liefernden Verbindungen verwendet.

Mit **Zink** kann man in neutraler Lösung Wasserstoff entwickeln und auf diese Art in solcher reduzierend wirken. Viele Ammoniaksalze und Aminsalze entwickeln nämlich in Gegenwart von ihm und Eisen bei gewöhnlicher Temperatur, aber besser noch bei 40° und darüber aus Wasser Wasserstoffgas, und Lorin[2] gelang es durch Einwirkung von Zink und Eisen auf eine wässerige Lösung von schwefelsaurem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur das zur Lösung zugesetzte Aceton in Isopropylalkohol umzuwandeln.

Leykauf[3] giebt an, dafs eine Lösung von Kupfervitriol in 3 Teilen Wasser, nachdem sie auf 90° erhitzt ist, beim Einbringen von Zinkblechen eine bedeutende Menge Wasserstoffgas entwickelt.

Liebermann[4] und Scholz gelang es in dem Bromwasserstoffadditionsprodukt der Phenylpropiolsäure das Bromatom durch Wasserstoff zu resubstituieren, ohne gleichzeitig Wasserstoff anzulagern, indem sie das Phenylpropiolsäurehydrobromid mit seinem doppelten Gewicht Zinkfeile (nicht etwa Zinkstaub) und seinem Zehnfachen an absolutem Alkohol 3—4 Stunden am Rückflufskühler kochten.

---

[1] *J. pr. Ch.* 151. 585. — [2] *Ann.* 139. 374. — [3] *J. pr. Ch.* 19. 124.
[4] *B.* 25. 950.

Für gewöhnlich reduziert man mit Zink aber in alkalischer Lösung. Um ihm eine möglichst grofse Oberfläche zu geben, läfst man es im geschmolzenen Zustande (etwa aus der Flamme des Gasgebläses) in einzelnen Tropfen auf Thonteller fallen und zerschneidet die so erhaltene Folie, wenn es nötig sein sollte. Nach beendigter Einwirkung kann man es aus den Lösungen dann durch Kohlensäure ausfällen. Man verwendet wässerige und alkoholische Kalilauge. Nach ZAGOUMENNY[1] eignet sich die letztere Form speziell für die Reduktion von aromatischen Ketonen zu Alkoholen. Benzophenon geht, auf diese Art behandelt, z. B. in Diphenylkarbinol über, während es mit Essigsäure und Zink Benzopinakon liefert.

Aber auch in saurer Lösung, die jetzt meist eine alkoholische ist, findet es Verwendung. Schon GIRARD[2] führte auf diesem Wege Schwefelkohlenstoff CS_2 in Trimethylensulfid $(CH_2S)_3$ über. Jetzt giebt man meist zu der betreffenden Lösung das Metall und setzt von Zeit zu Zeit Salzsäure oder Eisessig zu. BISCHOFF[3] löste z. B. 5 g Orthonitrobenzoylmalonsäureester in 50 g absolutem Alkohol, gab in die erkaltete Lösung 14.7 g gereinigte Zinkblechschnitzel, stellte das Ganze in Eis und leitete nunmehr einen Strom von trockenem salzsauren Gas durch.

Arbeitet man mit Zink in essigsaurer Lösung, so bietet das den Vorteil vor Anwendung der Mineralsäuren, dafs das Metall schliefslich durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden kann.

PERKIN[4] verwandte zu Reduktionen Kupferzink und Eisessig. GLADSTONE und TRIBE[5] erhielten nach folgendem Verfahren über 99% der Theorie an Grubengas aus Jodmethyl. Granuliertes Zink wird etwa viermal mit einer 2%igen Kupfersulfatlösung übergossen und jedesmal bis zur Entfärbung der Lösung in ihr gelassen. Mit dem gut ausgewaschenen und mit Alkohol benetzten ver-

---

[1] *Ann.* 184. 175. — [2] *Ann.* 100. 306. — [3] *Ann.* 251. 305.
[4] *B.* 16. 1031. — [5] B. 17. *R.* 520.

kupferten Zink wird ein 600 ccm fassender Kolben und ein darauf sitzendes, 36 cm langes und 3 cm weites, als Kühlrohr dienendes Rohr gefüllt. Der das in geeigneter Weise verjüngte Kühlrohr mit dem Kolben verbindende Stopfen trägt in einer zweiten Durchbohrung einen Tropftrichter, durch welchen das, mit Alkohol gemichte Jodmethyl eingebracht wird, während in einem die obere Öffnung des aufsteigenden Kühlers abschliefsenden Stopfen aufser dem Gasableitungsrohre ein zweiter Tropftrichter steckt, durch den zuweilen Alkohol zur Benetzung des Kupferzinks nachgegeben werden kann. 45 g Jodmethyl entwickelten im Laufe von noch nicht 1½ Stunden 7 l Grubengas aus dem Apparate. Später hat Weigth empfohlen, das entweichende Grubengas noch nachträglich wiederum durch Röhren zu leiten, in denen sich mit Alkohol befeuchtetes Kupferzink befindet.

Aufserordentlich stark reduzierende Eigenschaften besitzt der **Zinkstaub.**

Zerlegt er doch sogar Kreide unter Kohlenoxydgasentwickelung beim Erhitzen des Gemisches im Verbrennungsrohr quantitativ[1] nach der Gleichung

$$Zn + CaCO_3 = ZnO + CaO + CO.$$

Er wird bekanntlich bei der Darstellung des Zinks im grofsen erhalten, indem sich in den eisernen Vorlagen, in welche das Zink aus Muffeln oder Röhren destilliert, zuerst eine staubförmige Masse, eben der Zinkstaub, ansammelt, der ein Gemenge von fein verteiltem Zink mit 10—20% Zinkoxyd ist und häufig Cadmium enthält.

Wir verdanken Baeyer die Einführung dieses wichtigen Reduktionsmittels, welches speziell, zur Reduktion aromatischer Verbindungen verwendet, diese bis zum zugehörigen Kohlenwasserstoff reduziert. Mit seiner Hülfe reduzierten Gräbe und Liebermann[2] das Alizarin zum Anthracen, worauf sie dann die Darstellung des künstlichen Krapprotes, ausgehend von diesem im Teer reichlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe, durchführten.

---

[1] *B.* 19. 1141. — [2] *B.* 1. 49.

Destillationen mit Zinkstaub führt man stets mit einem grofsen Überschusse an ihm aus. Am besten destilliert man aus Röhren von schwer schmelzbarem Glase, die im Verbrennungsofen liegen, unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff oder Kohlensäure (?). Sollte die Einwirkung gar zu heftig sein, so mischt man trockenen Sand zu.

Mit ihm sind auch höchst wertvolle Übergänge von stickstoffhaltigen Körpern mit geraden Kohlenstoffketten zu stickstoffhaltigen ringförmigen Atomkomplexen durchgeführt worden. So liefert nach BERNTHSEN[1] das Imid der Bernsteinsäure $\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} \!\!>\! NH$ bei der Destillation mit Zinkstaub $\begin{matrix} CH = CH \\ | \\ CH = CH \end{matrix} \!\!>\! NH$ Pyrrol, und als im Anschlufs daran LEBLANC[2] das Imid der Homophtalsäure, $\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ C_6H_4 - CO \end{matrix} \!\!>\! NH$, welches sich vom ersteren nur so unterscheidet, dafs es an Stelle einer CH_2-Gruppe die Gruppe C_6H_4 enthält, mit ihn destillierte, kam er zum

CH CH / CH C CH / CH C N / CH CH — Isochinolin.

Zinkstaub wirkt selbst bei Kochen mit Wasser schon sehr stark reduzierend. MILLER[3] empfiehlt deshalb seine Verwendung zur Ausführung von Reduktionen, die in manchen Fällen ohne Anwendung von Säuren ebensogut wie sonst in ihrer Gegenwart von statten gehen, und in diesem Falle ohne Bildung von Zinksalzen verlaufen, welche die Untersuchung der Reduktionsprodukte erschweren können. Er speziell spaltete Azofarbstoffe nach diesem Verfahren. Diese zerfallen bei

---

[1] *B.* 13. 1047. — [2] *B.* 21. 2299. — [3] *B.* 13. 269.

ieser Reaktion unter Wasserstoffaufnahme an der doppelt ebundenen Stickstoffkette und liefern die Komponenten ls Amidoverbindungen. So giebt Chrysoidin C_6H_5N: N . $C_6H_3(NH_2)_2$ bei der Reduktion Anilin und Triamidobenzol. (Siehe TAFELs Methode S. 436.)

Für gewöhnlich giebt man jedoch Säuren zu und reduziert in Gegenwart von wässeriger oder alkoholischer Salzsäure. Diese Reduktionen erfordern oftmals viel Zeit. So kochte SCHLIEPER[1] das α-Naphtindol in alkoholischer Lösung unter zeitweisem Zusatz von Zinkstaub und Salzsäure, bis ein in die Flüssigkeit getauchter Fichtenspan sich nicht mehr blauviolett färbte. Bei Anwendung von 5 g dauerte es 12 bis 15 Stunden, bis die durch diese Reaktion leicht zu verfolgende Überführung in α-Hydronaphtindol beendet war.

Ganz besondere Vorzüge besitzt aber, wie aus KRAFFTS[2] Ausführungen folgt, der Zinkstaub für Reduktionswirkungen in Gegenwart von Eisessig. Dieses bequem zugängliche und wirksame Wasserstoffgemisch hält die organische Substanz meist leicht in Lösung, verzehrt sich nicht rasch, selbst bei andauernder Verwendung in der Hitze, und ist vom Hauptprodukt ohne besonderen Verlust an Zeit und Material meist leicht zu trennen. Durch die krystallisierbare Säure wird das Metall in Abwesenheit leicht reduzierbarer Körper auch beim Erwärmen nur sehr langsam angegriffen, und es büfst die Essigsäure hre Wirkungsweise bis zum Ende der Operation um so veniger ein, als das entstehende Zinksalz sich zu kompakten Krusten vereinigt. Deshalb kann auch zuletzt as lösliche Endprodukt durch einfaches Abgiefsen der Eisessiglösung und Ausfällen mit Wasser, falls es darin nlöslich, in wenigen Augenblicken isoliert werden. In Glasgefäfsen, in denen eine energische Digestion nicht öglich ist, wird allerdings ein Teil des Zinkstaubes urch das sich allmählich absetzende Zinksalz umhüllt; lein, wenn man das Metallpulver nicht auf einmal, ndern nach je 2 bis 3 Tagen portionsweise zufügt, so

[1] *Ann.* 239. 237. — [2] *B.* 16. 1715.

bietet es auch ohne Verwendung beträchtlicher Mengen bis zum Schlusse eine wirksame Oberfläche. Es werden sich übrigens bei Alkoholen z. B., die nach dieser Methode aus Aldehyden reduziert werden, wie es KRAFFT gethan, sofort deren Essigester bilden.

Die Schwierigkeiten, auf welche TIEMANN[1] bei Versuchen stiefs, den Glukoferulaaldehyd durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam in ein wohlcharakterisiertes Alkoholglukosid überzuführen, veranlafste ihn, Zinkstaub und Eisessig zur Umwandlung von Aldehyden in Alkohole auf ihre Verwendbarkeit zu prüfen. Er erhitzte zu dem Zwecke z. B. Benzaldehyd mit diesen beiden Materialien 12 Stunden am Rückflufskühler zum gelinden Sieden, gofs die über dem unangegriffenen Zinkstaub und ausgeschiedenen Zinkacetat stehende Flüssigkeit in Wasser, neutralisierte die saure Lösung mit Soda oder Kreide und nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf. Es erwies sich als Benzylacetat, der entstandene Alkohol wurde also sogleich in acetyliertem Zustande erhalten.

$$C_6H_5.COH + CH_3.COOH + H_2 = C_6H_5.CH_2.OOC.CH_3 + H_2O.$$

Bei Oxybenazldehyd[2] führt diese Reaktion aber schon zu komplizierten Produkten.

Verdünnte Essigsäure ist natürlich auch sehr verwendbar, namentlich, wenn der zu reduzierende Körper in Eisessig unlöslich ist.

FISCHER und TAFEL[3] fanden, dafs eine verdünnte wässerige Lösung von α-Akroson durch Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbade in einer Stunde völlig reduziert ist. Die filtrierte Flüssigkeit fällten sie mit Schwefelwasserstoff, und das Filtrat hiervon verdampften sie im Vacuum auf dem Wasserbade. Den Rückstand nahmen sie in absolutem Alkohol auf, filtrierten wiederum, worauf auf Ätherzusatz die α-Akrose ausfiel. Sie ist bekanntlich der erste synthetisch dargestellte Zucker, gärt wie der natürliche mit Hefe, ist aber optisch inaktiv.

FISCHER und HEPP[4] reduzierten Anilidonaphtochinonanil mit Zinkstaub in einer mit Schwefelsäure versetzten

---

[1] *B.* 19. 354. — [2] *B.* 24. 3170. — [3] *B.* 22. 99. — [4] *B.* 21. 680.

Eisessiglösung (15 g Substanz, 200 g Eisessig, 50 g Schwefelsäure mit 50 ccm Wasser verdünnt, und 70 Teile Zinkstaub), und erhielten Anilin und Naphtalin als Spaltungsprodukte.

v. Pechmann[1] erreichte durch Kochen von Formazylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub, daſs dieser Körper Wasserstoff addierte und sich gleichzeitig acetylierte.

Zinkstaub dient auch zur Ausführung von Reduktionen in alkalischen Lösungen.

Man kocht ammoniakalische Lösungen mit dem Metallpulver am Rückfluſskühler und benutzt sowohl wässeriges wie alkoholisches Ammoniak, welches letztere aus etwa 60%igem Alkohol bereitet wird.

Wohman[2] löste z. B. eine Diazoverbindung in 10 bis 15%igem Ammoniak und setzte Zinkstaub in kleinen Mengen zu, wobei sich die Lösung schwach erwärmte. Sobald dies nicht mehr eintrat, wurde die ammoniakalische Lösung an der Pumpe abgesogen und aus ihr die Hydrazinbase mittelst Äther extrahiert.

Elbs[3] fand zur Reduktion des *m*-Dimethylanthrachinons nur folgendes Verfahren zweckmäſsig: Je 5 g desselben wurden, fein gepulvert, mit 30 g Zinkstaub gut gemischt und mit 200 ccm konzentriertem wässerigen Ammoniak und 5 ccm einer Lösung von basischem Kupferkarbonat in Ammoniak übergossen. Unter häufigem Umschütteln wird anfangs gelinde erwärmt, schlieſslich 6 Stunden gekocht unter erneuter öfterer Zugabe einiger Kubikcentimeter Ammoniak, das etwas Kupferkarbonat gelöst enthält. Nach dem Erkalten wird filtriert, das Filtrat zur Trockene gedampft, und der Rückstand mit Alkohol extrahiert, in den der auf diesem Wege erhaltene Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 20—25% übergeht.

Bei längerer Dauer des Kochens giebt man also von Zeit zu Zeit etwas frisches Ammoniak zu. Doch verläuft die Reaktion nicht immer glatt, so erhielt Lautebach,[4]

---

[1] *B.* 25. 3188. — [2] *Ann.* 259. 283. — [3] *J. pr. Ch.* 149. 15.
[4] *B.* 14 2030.

als er freie Binitronaphtolsulfosäure in 1,5 l Wasser löste, dann Zinkstaub und nach kurzem Stehen Ammoniak zufügte, eine blutrote Lösung, aus welcher sich statt des Reduktionsproduktes Krystalle von der Formel $C_{20}H_{18}N_3O_{12}S_2$ abschieden.

Zinkstaub und Natron- oder Kalilauge werden ebenfalls häufig verwendet.

MESSINGER[1] benutzte die Mischung auch, um ein Gemenge von Mono- und Dijodthioxen zu Thioxen zu reduzieren. Ursprünglich hatte er die Reduktion in alkoholischer Lösung mit Natrium ausgeführt. Dieses Reduktionsverfahren besaſs in diesem Falle mannigfache Mängel. Es konnten höchstens 20 g Jodprodukt auf einmal verarbeitet werden; dann erforderte die Reaktion stets sehr lange Zeit, während welcher das Gemenge fortwährend geschüttelt werden muſste. Ferner verflüchtigte sich durch die langwährende Wasserstoffentwickelung ziemlich viel Thioxen. Endlich gelingt es niemals den Jodkörper völlig zu reduzieren, weshalb schlieſslich noch eine ziemlich umständliche Trennung des Thioxens von den Jodthioxenen notwendig ist.

Alle diese Übelstände waren vermieden, als er an Stelle von Natrium Zinkstaub und alkoholische Natronlauge als Reduktionsmittel verwendete. Um 100 g Jodprodukt zu reduzieren, wendet man eine Lösung von 100 g Ätznatron in 400 g Alkohol, sowie 150 g Zinkstaub an. In der kalten Natronlauge wird das Jodprodukt aufgelöst, dann der Zinkstaub eingetragen, und nun die Mischung eine Stunde lang unter Rückfluſs auf dem Wasserbade erhitzt, nach welcher Zeit die Reduktion vollständig durchgeführt ist. Das Thioxen samt dem Alkohol werden alsdann durch Wasserdampf abgeblasen.

BARSILOWSKY[2] erhielt das Metaazotoluol

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3 & CH_3\\ N- & -N\end{matrix}>C_6H_4$$

aus dem Metanitrotoluol mit Leichtigkeit durch gelindes

---

[1] *B.* 18. 1636. — [2] *Ann.* 207. 115.

Erwärmen des letzteren mit Zinkstaub und alkoholischem Kali und nachherige Extraktion mit Äther.

LADENBURG[1] empfiehlt bei derartigen Reduktionen dem Zinkstaub eine kleine Menge Eisenfeile zuzusetzen, doch wird wohl die Zugabe von ammoniakalischer Kupferlösung, indem sie die Entstehung des recht wirksamen Kupferzinks veranlaſst, sich ebensogut bewähren.

Er führte die Reduktion der Chlortropasäure, die mittelst Natriumamalgam durchaus nicht gelingen wollte, zur Tropasäure leicht und glatt durch, indem er die erstere nach und nach in die zehnfache Menge konzentrierter Kalilauge eintrug und zu der Lösung Zinkstaub und eine kleine Menge Eisenfeile setzte. Um vollständige Reduktion herbeizuführen, lieſs er das Reaktionsgemisch 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur in Wirksamkeit, und gab während dieser Zeit noch mehrmals kleine Mengen Zink und Eisen zu, so daſs stets Wasserstoffentwickelung sichtbar war. Dann wurde mit Wasser verdünnt, vom überschüssigen Metall abfiltriert, mit Salzsäure übersättigt und das Zink durch kohlensaures Natrium ausgefällt. Schüttelt man schlieſslich das Filtrat nach dem Ansäuern mit Äther aus, so geht in diesen die Tropasäure über.

BAMBERGER und BERLÉ[2] versuchten vergeblich Carvakrol, welches sie in schmelzendem Ätzkali bei einer Temperatur von 180—220° lösten, durch Zinkstaub zu reduzieren.

Von DECHEND[3] rührt das Verfahren zur Reduktion von Nitroverbindungen mittelst Zinkstaub und Eisen oder ohne letzteres unter Anwendung wässeriger Salzlösungen her.

Man erhitzt z. B. 100 Teile Nitrobenzol auf 130° und trägt unter Umrühren eine Mischung von 100 Teilen einer wässerigen, bei 103° siedenden Lösung von Calciumchlorid und 100 Teilen Zinkstaub ein. Die Reaktion tritt sofort ein. Zur Gewinnung der Reduktionsprodukte entzieht man sie dem Zinkoxyd durch Alkohol, Benzol etc. Man kommt so zu Azoxybenzol, Azoxynaphtalin u. s. w.

---

[1] *Ann.* 217. 11. — [2] *B.* 24. 3208. — [3] *D. R.-P.* 43230.

Wie Calciumchlorid wirken auch Natriumchlorid, Kaliumkarbonat, Kaliumacetat u. a. m.

Weit häufiger als das Zink wird das **Zinn** für Reduktionen verwendet, zu denen es ebenfalls in sauren und alkalischen Flüssigkeiten dienen kann.

Man verwendet das Zinn in Form von Granalien oder als Zinnfolie.[1] Nach TREADWELL[2] granuliert man Zinn, indem man es bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt und durch ein Sieb (ein Eisenblech mit wenig Löchern), das dicht über kaltes Wasser gehalten wird, gießt. Man erhält so massive birnförmige gleichmäßige Körner von halber Erbsengröße. Als Säure dient gewöhnlich Salzsäure (selten Bromwasserstoffsäure), weil diese nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff durch Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt werden kann, auf diese Art das reduzierende Agens also leicht wieder von dem Ausgangsmaterial zu trennen ist. Das Verfahren rührt von BEILSTEIN[3] her.

Reduktionen nach dieser Methode erfordern häufig, namentlich in der Kälte, sehr viel Zeit. So ließ LOSSEN[4] Salpetersäureester 14 Tage mit dem Gemisch stehen, um möglichst große Mengen von ihm in Hydroxylamin überzuführen. Andererseits kann die Einwirkung so heftig sein, daß man zu ihrer Mäßigung so verfahren muß, daß man dem eventuell zum Kochen erhitzten Reduktionsgemisch — die Salzsäure wird im allgemeinen recht stark genommen — die zu reduzierende Substanz nur in kleinen Portionen zusetzt oder langsam zutropfen läßt.[5]

Aus den stark sauren Lösungen wird selbst in bedeutender Verdünnung das Zinn durch Schwefelwasserstoff nur sehr unvollkommen gefällt. Da das in der Kälte ausfallende Schwefelzinn sich kaum abfiltrieren läßt, ist, wenn irgend möglich, die Fällung in der stark erwärmten Flüssigkeit vorzunehmen. Das Filtrat muß man meist zur Verjagung der freien Salzsäure abdampfen, was anfangs recht gut auf freiem Feuer geschehen kann.

---

[1] *B.* 23. 1626. — [2] *B.* 25. 2381. — [3] *Ann.* 130. 243.
[4] *Ann. Suppl.* 6. 221. — [5] *B.* 12. 2039.

auf wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt dann wieder Schwefelzinn. Das Filtrat wird wiederum eingedampft und nochmals auf seinen Zinngehalt geprüft, worauf, wenn nötig, eine nochmalige Fällung vorgenommen wird. Beim Eindampfen pflegt schliefslich das salzsaure Salz der betreffenden Base herauszukrystallisieren, weil diese Salze meist in den stark salzsauren Mutterlaugen so gut wie unlöslich sind.

Diese Eigenschaft kann man unter Umgehung der Zinnausfällung sogar zur direkten Ausfällung mancher Basen verwenden. So erhält man nach SEIDEL[1] salzsaures Amidonaphtol am besten folgender Art: 1 kg Benzolsulfosäureazonaphtolkalium

$$C_6H_4<{N:N.C_{10}H_6.OK \atop SO_3K}$$

(unter dem Namen Orange I als Farbstoff im Handel) wird in 5 l Wasser eingerührt und durch Einleiten von Dampf in Lösung gebracht. Diese siedend heifse Lösung wird auf einmal in eine warme Lösung der gerade genügenden Menge Zinnchlorür in 5 l konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 eingegossen. Nach der augenblicklich erfolgten Reduktion läfst man noch 2 l kalte konzentrierte Salzsäure einfliefsen. Hierdurch scheidet sich fast alles salzsaure Amidonaphtol absolut frei von Zinn und Sulfanilsäure aus. Diese letztere bildet nämlich mit Salzsäure ein leicht lösliches Salz. Sobald die Flüssigkeit auf 40—50° abgekühlt ist, filtriert man und wäscht noch mit verdünnter Salzsäure aus. Ausbeute 360 g.

HÜBNER[2] verfuhr zur Gewinnung des Reduktionsproduktes folgendermafsen:

10 g Benzorthonitroanilid wurden mit der nötigen Menge feingekörnten Zinns (1 Mol. Anilid auf 3 Atome Zinn) gemischt, das Gemisch mit starker roher Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührt und in einem Kolben so lange schwach erhitzt, bis das Anilid ganz in Lösung gegangen war. Da auch Zinnchlorür mit Salzsäure unter

---

[1] *B.* 25. 423 u. 976. — [2] *Ann.* 208. 304.

diesen Verhältnissen Wasserstoff abgiebt, so bleibt meist etwas Zinn ungelöst, von dem man die Flüssigkeit abgiefst. Ihren eingetrockneten Rückstand rührte er mit etwas gesättigter Ammoniaklösung an und erwärmte ihn mit schwefelhaltigem Schwefelammon, welches das Schwefelzinn löst. Er verwendete anfangs sehr wenig von letzterem und fügte dann noch so lange kleine Mengen desselben hinzu, bis sich die feste Masse nicht mehr zu vermindern schien. Ungelöst bleibt nur das Reduktionsprodukt, das man abfiltriert und gut mit Wasser wäscht. Es ist wohl überflüssig zu bemerken, dafs diese Methode nur für in Wasser unlösliche basische Körper verwendet werden kann.

Wasserunlösliche Basen kann man auch so gewinnen, dafs man die Lösung mit Natronlauge übersättigt, worauf die Base ausfällt, die von den anhängenden Verunreinigungen durch Umkrystallisieren befreit wird.[1] Hierbei ist es nicht nötig Zinn und Salzsäure vorher zu entfernen, da das ausfallende Zinnhydroxyd sich in überschüssiger Natronlauge löst, und die Säure ja abgestumpft wird. Mit Wasserdämpfen flüchtige Basen bläst man am besten, nachdem das Reduktionsgemisch alkalisch gemacht ist, mit Wasserdampf ab.

Viele Lösungen der reduzierten Körper zeigen speziell nach Entfernen des letzten Anteiles Zinn durch Schwefelwasserstoff beim Eindampfen die unangenehme Eigenschaft, sich dunkel zu färben. Da dies meist auf eine Oxydation durch den Luftsauerstoff zurückzuführen ist, so mufs man sie, um das zu verhindern, entweder in einem mit Bunsenschem Ventil versehenen Kolben eindampfen, oder während des Eindampfens für reduzierende Mittel sorgen, etwa Schwefelwasserstoff durchleiten, oder schweflige Säure resp. hydroschwefligsaures Natrium zusetzen; auch giebt man wohl wieder einen Tropfen Zinnchlorürlösung zu.[2]

Verträgt eine Base nach dem Entzinnen das Eindampfen in Gegenwart der starken Salzsäure nicht, so mufs man sie durch Fällung, etwa durch Natriumkarbonat,

---

[1] Z. B. *B.* 15. 1920 u. *B.* 20. 1878. — [2] *B.* 20. 1148.

oder durch Ausschütteln[1] der mit diesem zur Vermeidung ätzenden Alkalis alkalisch gemachten Lösung zu gewinnen suchen.

Auch verfährt man wohl so, dafs man die resultierende Flüssigkeit durch Schütteln mit Bleioxydhydrat (siehe Seite 398) oder feuchtem Silberoxyd nach dem Entzinnen von Salzsäure befreit, und das bei dieser Behandlung in Lösung gegangene Metall durch Schwefelwasserstoff wieder fortnimmt. Es sei bei der Gelegenheit bemerkt, dafs Chlorsilber in sehr konzentrierter Salzsäure sich leicht löst, was zu beachten ist.

Wie HLASIWETZ und HABERMANN[2] fanden, ist auch Kupferoxydul zur Fortnahme des gröfsten Teiles von in Lösungen vorhandener Salzsäure brauchbar. Sie brachten die auf 50° erwärmte saure Flüssigkeit in eine Flasche und trugen unter Umschütteln den Kupferoxydulschlamm[3] so lange ein, bis sich ein Ueberschufs desselben durch die rötliche Farbe des beim Schütteln entstehenden Schaumes zu erkennen gab. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist vom gelösten Kupfer lichtblau gefärbt, also was zu beachten, noch keineswegs ganz salzsäurefrei. Man filtriert, wäscht, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, dampft etwas ein und entfernt den Rest der Salzsäure schliefslich durch Silberoxyd.

Ist das salzsaure Salz wohl beständig, aber die Base selbst sehr empfindlich, so verfährt man auch etwa in der Art, wie es PUKALL[4] mit dem Orthoamidodiäthylresorcin gethan. Zur Abscheidung dieser in feuchtem Zustande äufserst leicht veränderlichen freien Base sättigte er die Lösung ihres reinen salzsauren Salzes mit Schwefel-

---

[1] *B.* 25. 860. — [2] *Ann.* 169. 155.

[3] *Anmerkung.* Solches Kupferoxydul stellt man wohl am bequemsten nach MITSCHERLICH (*J. pr. Ch.* 19. 450.) dar; indem man eine wässerige Lösung von 1 Teil Kupfersulfat und 1 Teil Traubenzucker mit so viel Ätznatron versetzt, dafs sich das gefällte Kupferoxydhydrat wieder löst, worauf man die Flüssigkeit erwärmt. Das Oxydul fällt frei von Hydrat als luftbeständiges Pulver aus.

[4] *B.* 20. 1148.

wasserstoff und fällte sie alsdann mit Kalkwasser oder kohlensaurem Natrium. Die abgeschiedenen Krystallblättchen wurden mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und an einem vor Luftzug geschützten Orte getrocknet; dieses letztere geschähe wohl besser in einer indifferenten Atmosphäre.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, daſs bei der Behandlung von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure, — wie beim Zink, — unter Umständen gechlorte Amidoverbindungen erhalten werden können. Will man deren Entstehung sicher vermeiden, so reduziert man mit Zinn und Essigsäure. Fittig[1] teilt z. B. mit, daſs bei der Reduktion von Parabromnitrobenzol auf diesem Wege sich neben Bromanilin regelmäſsig Chlorbromanilin bildet, und Kock[2] erhielt aus 70 g Nitrobenzol bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 29 g Anilin und 17.5 g reines Parachloranilin.

v. Miller und Rohde[3] reduzierten 25 g Paranitrohydrozimmtsäure, indem sie sie mit 165 g Bromwasserstoff (spez. Gew. 1.49) und 45 g Zinn bei gelinder Temperatur behandelten.

Auſser in wässeriger reduziert man mit Zinn und Salzsäure auch in alkoholischer Lösung. Friedländer und Weinberg[4] behandelten zur Darstellung des Orthoamidozimmtsäureesters den Nitroester in alkoholischer Lösung heiſs mit Zinn und Salzsäure, bis nach Beendigung der sehr lebhaften Reaktion auf Wasserzusatz keine Trübung mehr entstand. Nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff fällt auf Zusatz von essigsaurem Natrium der Amidoester in hellgelben Nadeln. (Siehe S. 69.) Die Reaktion verläuft bei Anwendung von 10 bis 20 g quantitativ.

Von Friedländer und Mahly[5] rührt auch die Anwendung ätherischer Lösungen her.

Die Reduktion des Dinitrozimmtsäureesters erfordert wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung

---

[1] *B.* 8. 15. — [2] *B.* 20. 1569. — [3] *B.* 23. 1891.
[4] *B.* 15. 1422. — [5] *B.* 16. 852.

esondere Vorsicht. Alkalische Reduktionsmittel sind usgeschlossen, und bei Anwendung saurer wird ein Teil les Stickstoffes leicht als Ammoniak unter Bildung leicht öslicher Oxysäuren abgespalten. Um jede heftige Reaktion zu vermeiden, wurde deshalb Dinitrozimmtsäureester in Portionen von 10 bis 20 g in Äther gelöst, mit konzentrierter Salzsäure und überschüssigem granulierten Zinn versetzt und in der Kälte 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach vollendeter Reaktion wurde die hellgelbe Lösung mit Wasser verdünnt, vom Äther und Zinn (durch H_2S) befreit und, nach vorherigem Abstumpfen der Salzsäure durch Soda, konzentriert. Schliefslich wurde durch Extraktion der mit Salzsäure zur Trockne gedampften Lösung mit Alkohol die Diamidohydrozimmtsäure gewonnen.

Hinsichtlich der Regel, dafs bei Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure aus jeder Nitrogruppe eine Amidogruppe wird, ist zu bemerken, dafs sie sicher nur zu gelten scheint, solange an einem Kohlenstoffatom nicht mehr als eine Nitrogruppe sich befindet.

Viktor Meyer und Locher[1] haben nämlich gefunden, dafs Dinitropropan beim Behandeln mit Zinn und verdünnter Salzsäure nicht das erwartete Reduktionsprodukt, sondern Aceton und Hydroxylamin liefert. Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C(NO_2)_2 + H_8 = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CO + 2NH_3O + H_2O,$$

und Äthylnitrolsäure lieferte unter diesen Bedingungen (aber nicht mit Natriumamalgam) Hydroxylamin und Essigsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \end{matrix}\!\!\begin{matrix} =N.OH \\ \\ -NO_2 \end{matrix} + H_4 + H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \end{matrix}\!\!\begin{matrix} =O \\ \\ -OH \end{matrix} + 2NH_3O.$$

[1] *B.* 8. 215.

Auch KACHLER[1] erhielt bei der Reduktion der Dinitroheptylsäure mit Zinn und Salzsäure Methylisopropylketon, Ammoniak, Hydroxylamin und Kohlensäure.

$$\underset{\text{Dinitrosäure.}}{C_6H_{10}N_2O_6} + 5H_2 = \underset{\text{Keton.}}{C_5H_{10}O} + NH_3 + NH_3O + CO_2 + 2H_2O$$

Wie HOFFMANN und MEYER[2] mitteilen, können bei diesen Reduktionen sehr merkwürdige Zwischenprodukte, die aufserordentlich schwer zu fassen sind, auftreten. So liefert Nitromethan erst Methylhydroxylamin, welches dann weiter in Methylamin übergeht.

$$\underset{\text{Nitromethan.}}{CH_3.N{<}^{O}_{O}} + {}^{H_2}_{H_2} = H_2O + \underset{\text{Methylhydroxylamin.}}{CH_3.N{<}^{H}_{OH}}$$

$$CH_3.N{<}^{H}_{OH} + H_2 = H_2O + CH_3.N{<}^{H}_{H.}$$

Viele Reaktionen gehen weit glatter als mit Zinn und Salzsäure mit saurer **Zinnchlorür**lösung vor sich.

Diese Beobachtung rührt von SPIEGELBERG[3] her. Er verfuhr so, dafs zur klaren sauren Zinnchlorürlösung, die etwa 150 g Zinn im Liter enthält, die zu reduzierende Nitroverbindung gesetzt wurde. In der Regel tritt schon, ohne dafs Erwärmen nötig, beim Umschütteln die Reaktion ein, die bei Anwendung einigermafsen bedeutender Quantitäten bis zum Aufkochen und Überschäumen der Mischung sich steigern kann.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktion vor sich geht, veranlafste LIMPRICHT zu versuchen, ob sie sich nicht zur quantitativen Bestimmung der NO_2-Gruppe in den organischen Verbindungen verwenden lasse. Die Umwandlung erfolgt im Sinne der Gleichung

$$-NO_2 + SnCl_2 + 6HCl = -NH_2 + 3SnCl_4 + 2H_2O,$$

und wirklich läfst sich aus der nicht verbrauchten überschüssig zugesetzten Zinnchlorürlösung, deren Menge durch Titrieren leicht und scharf zu bestimmen ist, der Gehalt an NO_2 in der Nitroverbindung berechnen. Mit

[1] *Ann.* 191. 164. — [2] *B.* 24. 3528. — [3] *B.* 11. 35.

üchtigen Nitrokörpern arbeitet man im Einschlufs-ohr bei Wasserbadtemperatur.[1]

Im allgemeinen hat die Erfahrung gelehrt, dafs ein Verhältnis von 40 g Zinnsalz in 100 ccm reiner Salzsäure (spez. Gew. 1,17) mit das beste für die Reduktionsflüssigkeit ist, von dem im Spezialfall aber auch abgewichen wird. So giebt KERN[2] in einem auffallenderweise versagten Reichspatent folgende Vorschrift für die Reduktion des Perchlormerkaptans CCl_3SCl zu Thiophosgen $CSCl_2$:

20 Teile Perchlormerkaptan werden mit einer Lösung von 27 Teilen krystallisiertem Zinnsalz in 10 Teilen Salzsäure und 7 Teilen Wasser 12 Stunden unter Luftabschlufs bei 30—35° unter kräftigem Umrühren digeriert und das entstandene $CSCl_2$ wird hernach abgehoben oder direkt abdestilliert.

Wer einmal Thiophosgen nach den Angaben von RATHKE[3] durch Reduktion von Perchlormerkaptan mit pulverförmigem Silber — alle andern von ihm versuchten Mittel erwiesen sich als noch weniger brauchbar — dargestellt hat, wird den Fortschritt ermessen können, den die Kunst des Reduzierens in den letzten 18 Jahren gemacht hat.

Häufig empfiehlt es sich, der sauren Zinnchlorürlösung etwas metallisches Zinn zuzusetzen.

Zinnchlorür ist auch eines der wenigen Mittel, mit deren Hülfe man nitrobenzylierte Basen zu fafsbaren Produkten zu reducieren vermag; so erhielten LELLMANN und MAYER[4] nach vielen vergeblichen Versuchen Orthodiamidodibenzylanilin $C_6H_5N(CH_2.C_6H_4.NH_2)_2$, als sie 3 g sehr fein verriebenes Dinitrodibenzylanilin und 15 g Zinnchlorür in ein Kölbchen gaben, und unter Kühlung mit Eiswasser Eisessig und schliefslich allmählich 50 g konzentrierte Salzsäure zugaben. Von Eisessig und Salzsäure verwendeten sie ungefähr gleiche Volumina. Unter wiederholtem Umschütteln und fortgesetztem Kühlen, da

---

[1] *B.* 11. 40. — [2] *P. A.* 5430. — [3] *Ann.* 167. 204.
[4] *B.* 25. 3584

eine plötzliche Reaktion vermieden werden mufs, geht die Umsetzung langsam vor sich, und ist beendet, wenn sich keine gelben Partikelchen des Nitrokörpers zwischen dem entstandenen krystallisierten Zinndoppelsalz mehr zeigen, was mehrere Stunden Zeit erfordert. Zur Isolierung der Base behandelten sie das Zinndoppelsalz mit überschüssigem Schwefelammonium, und krystallisierten das Zurückbleibende aus Benzol um. (Siehe Seite 454.)

In folgender Art verwendeten es Brunner und Witt.[1] Orthodinitrodiamidodiphenyl wurde mit der zur Reduktion nötigen Menge desselben verrieben, Salzsäure zugesetzt, und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis aus einer Probe beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr ausfiel. Das gebildete Zinnchlorid wurde hierauf durch Zusatz von Zinn und weiteres Erwärmen wieder reduziert, die Flüssigkeit stark verdünnt und durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Sie kamen so zum salzsauren Salz des Tetraamidodiphenyls.

Von anderen wird jetzt mit Rücksicht auf die nicht immer tadellose Beschaffenheit des Zinnchlorürs des Handels empfohlen, sich dessen Lösung selbst zu bereiten, und zwar 200 g Zinn in 1 l konzentrierter Salzsäure zu lösen und der Flüssigkeit einige Kubikzentimeter konzentrierter Schwefelsäure zuzufügen. Nach Grandmougin und Michel[2] ist es gut zum Auflösen des Zinns nicht die ganze Salzsäuremenge auf einmal zu nehmen, sondern zuerst nur $^1/_3$ l; wenn sich dann die Auflösung des Metalls verlangsamt, wird wieder $^1/_3$ l zugegeben und so fort. Zum Schlufs ist der Zusatz einiger Tropfen Platinchlorid (Kupferchlorid) vorteilhaft.

Da Zinnchlorür auch in Alkohol leicht löslich, löst man es auch in alkoholischer Salzsäure. Und eine **alkoholische** Lösung des Salzes erweist sich in vielen Fällen als ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, welches nach V. Meyer[3] da glatte Reaktionen liefert, wo alle anderen Reduktionsmittel entweder wirkungslos bleiben oder unfafsbare Produkte geben.

---

[1] *B.* 20. 1025. — [2] *B.* 25. 981. — [3] *Ann.* 264. 131.

Willgerodt[1] reduzierte auf diese Art *m*-Dinitro-enzol zu *s*-*m*-Dinitroazoxybenzol

$$O_2N.H_4C_6.N - N.C_6H_4.NO_2.$$
$$\diagdown O \diagup$$

Claus[2] mufste Dinitrodibromcymol mit einer alkoho-ischen salzsauren Zinnchlorürlösung 14 Stunden kochen, is die Reduktion beendet war. Ja Schulhöfer und Ieyer[3] fanden in der Nitroindazolkarbonsäure einen Körper, dessen Nitrogruppe sich gegen Reduktionsmittel, elbst gegen die alkoholische Zinnchlorürlösung, völlig viderstandsfähig erwies. Der Körper addierte beim ängeren Erwärmen im Wasserbade mit dieser wahr-scheinlich nur Wasserstoff.

Mit der Lösung ist man auch ebensogut wie mit Schwefelammonium im stande, von mehreren durch sie reduzierbaren Nitrogruppen eine, ohne dafs die anderen angegriffen werden, in die Amidogruppe überzuführen. Lauterbach[4] erwähnt schon, dafs bei der Reduktion der Binitronaphtolsulfosäure mit zinnchlorürhaltiger Salzsäure sich vorübergehend Nitroamidosäure bilde, ohne dafs er sie als solche abgeschieden hätte, und Nietzky[5] erhielt ebenfalls mit wässeriger Lösung aus dem nitranilsauren Kalium einen Körper, dem er die Konstitution eines Nitro-amidotetroxybenzols $C_6(OH)_4NH_2NO_2$ zuteilt. Eine schritt-weise Amidierung von mehrfach nitrierten aromatischen Substanzen von allgemeiner Brauchbarkeit ist eben nur mittelst alkoholischer Lösungen zu erreichen. Anschütz[6] verdanken wir die Ausarbeitung dieser Methode.

Läfst man z. B. unter guter Kühlung und lebhaftem Schütteln zu einer alkoholischen Lösung von *m*-Dinitro-benzol die Auflösung der berechneten Menge Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol langsam zutropfen, so erhält man eine Reaktionsflüssigkeit, aus der sich ohne Schwierigkeit Nitranilin darstellen läfst; ebenso verhält sich *o*-*p*-Dinitrotoluol, welches *o*-Amido-*p*-nitro-toluol liefert. Das *o*-Nitro-*p*-amidotoluol, welches sich

---

[1] *B.* 25. 608. — [2] *J. pr. Ch.* 151. 565. — [3] *Ann.* 264. 131.
[4] *B.* 14. 2029. — [5] *B.* 16. 2094. — [6] *B.* 19. 2161.

ausschliefslich bei der Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte bildet, war in dem mit Zinnchlorür erhaltenen Reduktionsprodukt nicht aufzufinden. Es ergiebt sich also die interessante Thatsache, dafs durch Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure gerade diejenige Nitrogruppe dieser Substanz reduziert wird, die das alkoholische Schwefelammonium verschont.

Claus,[1] der etwa gleichzeitig diese Eigenschaft der alkoholischen Zinnchlorürlösungen erkannte, läfst so verfahren, dafs er z. B. Dinitrochlorbenzol in absolutem Alkohol löst, konzentrierte Salzsäure zufügt, und dann nach und nach die Flüssigkeit zu der zur Reduktion einer Nitrogruppe nötigen Menge von Zinnchlorür zufliefsen läfst.

Man reduziert auch mit einem Gemisch von 1 Teil Eisessig und 1 Teil konzentrierter Zinnchlorürlösung.

Es sei hier darin erinnert, dafs ein Zusatz von Zinnchlorür sich auch bei der Zersetzung von komplizierten Stoffen, z. B. Proteinstoffen[2] mit Salzsäure oder anderen nicht oxydierenden Säuren bewährt, und das zweckmäfsigste Mittel zur Vermeidung der Bildung gefärbter sekundärer Produkte ist, sowie dafs in seiner Gegenwart solche Zersetzungen überhaupt glatter und exakter zu verlaufen pflegen.

Alle bisher mitgeteilten Verfahren beziehen sich auf die Anwendung des Zinns in sauren Lösungen. Ist die Gegenwart eines andern Metalles in der Lösung weniger störend, bezw. soll das Zinn wegen seines immerhin hohen Wertes als solches wiedergewonnen werden, so giebt man in die betreffende Flüssigkeit Zinkblechschnitzel. Das auf den Zusatz ausfallende feine Metallpulver eignet sich in dieser Form besonders gut für fernere Reduktionsversuche.[3]

Das Bestreben des Zinnchlorürs ins Chlorid überzugehen, hindert aufserdem durch seine ihm infolgedessen innewohnende Reduktionswirkung die sofortige

[1] *B.* 20. 1379. — [2] *Ann.* 169. 151. — [3] *Ann.* 247. 291.

)iazotierung der erhaltenen Lösungen von Amidokörpern, ‚ährend die Gegenwart von Zinkchlorid diese in keiner Veise beeinträchtigt. Man hat es also dann nicht nötig, as Metall vor der Weiterverarbeitung erst aus der Lösung u entfernen.

Auch in alkalischen Lösungen wird das Zinn viel zu Reduktionen verwendet. Als erste haben diese Methode Böttger und Petersen[1] empfohlen. Die von ihnen für ie Reduktion des Dinitroanthrachinons verwandte alka- ische Auflösung erhielten sie durch Eintragen von fein ulverisiertem Zinnchlorür unter starkem Umrühren in iemlich konzentrierte Ätzkali- oder Ätznatronlösung bis ur eintretenden Fällung von Zinnoxydulhydrat und arauf folgende Filtration. Mit dieser Lösung kochten sie lie Nitroverbindung längere Zeit.

Von großer Wichtigkeit ist das Verfahren, seit Witt[2] larauf eine Methode begründet hat, welche die Darstellung on Azokörpern bezweckt. Während wir für die Be- eitung hydroxylierter und amidierter Azoverbindungen ie bequemen und quantitativ verlaufenden Methoden on Griess besitzen, sind wir für die Darstellung anderer Azoverbindungen fast ausschließlich auf die Reduktion er entsprechenden Nitrokörper angewiesen. Die Zinin- che Methode der alkoholischen Kali- oder Natronlauge ührt nur in vereinzelten Fällen zum Ziele. Die Klinger- che Reduktion mit Natrium ist nur bei in Alkohol lös- ichen Nitroverbindungen verwendbar. Natriumamalgam väre besser brauchbar, wenn es nicht so schwer hielte, en Endpunkt der Reaktion zu treffen. Auch werden Zinkstaub und Natronlauge oder Zinkstaub und Calcium- hloridlösung verwandt, aber die Trennung des Azokörpers us der breiförmigen Reaktionsmasse ist umständlich, weil ie nur durch wiederholte Extraktion mit Alkohol mög- ich ist. Ebenso ist die Weselskysche Methode: Schmelzen ler Nitrophenole mit Kalihydrat nur für eine beschränkte Anzahl Körper verwendbar.

---

[1] *J. pr. Ch.* 112. 327. — [2] *B.* 18. 2912.

Witt benutzt nun Zinnoxydulkali[1] als Reduktionsmittel. Eine der umzuwandelnden Menge des Nitrokörpers äquivalente Menge Zinnchlorür wird abgewogen, in Wasser gelöst und in überschüssige kalte Kalilauge eingetragen. Die entstehende wasserhelle Lösung läſst man alsdann bei der Temperatur des Wasserbades auf den Nitrokörper einwirken. Ist derselbe flüssig oder leicht schmelzbar, so genügt es ihn mit dem Zinnoxydulkali zu schütteln. Ist er in Alkohol löslich, so kann man seine alkoholische Lösung eintragen und bekommt alsdann durch die feine Verteilung, in der er sich abscheidet, eine ebenso energische wie rasche Reduktion. Handelt es sich endlich um Nitrosulfonsäuren, so mischt man die wässerige Lösung ihrer Salze mit dem Reduktionsmittel.

Bei Nitrosulfonsäuren empfiehlt es sich ganz besonders mit den Kalium- und nicht mit den Natriumsalzen, und mit Zinnoxydulkali zu arbeiten, weil die Kaliumsalze der entstehenden Azosulfonsäuren meist schwerer löslich sind und besser krystallisieren als die Natriumsalze.

Gewöhnlich krystallisiert der betreffende Azokörper beim Erkalten ohne weiteres aus. Sollte dies nicht der Fall sein, so fällt man das Zinn durch Einleiten von Kohlensäure, verdampft die Lösung zur Krystallisation und trennt eventuell schlieſslich noch den Azokörper vom Kaliumkarbonat durch verdünnten Alkohol.

Friedländer[2] empfiehlt das Zinnoxydulnatron auch zur Reduktion der Diazokörper zu Kohlenwasserstoffen. Die Methode von Griess: mit Alkohol zu kochen, versagt öfters, z. B. beim *p*-Diazoxylol, und die Fischersche Methode: Überführung in ein Hydrazin und Oxydation des letzteren mit Eisenchlorid,[3] liefert zwar meistens bessere Ausbeuten, ist aber umständlich.

Friedländer vermeidet diese Übelstände, indem er die Reduktion der Diazoverbindungen in etwas anderer Weise unter Ausschluſs von Alkohol ausführt. Die meisten Diazoderivate lösen sich nämlich in überschüssiger

---

[1] *Prometheus*. 2. 640. — [2] *B.* 22. 587. — [3] *B* 23. 2672.

Natronlauge in der Kälte ohne Zersetzung, die alkalische Lösung ist meist ebenso beständig wie die saure. Fügt man ihr aber ein alkalisches Reduktionsmittel zu, so beginnt schon in der Kälte eine lebhafte Stickstoffentwickelung, und an die Stelle der Diazogruppe tritt ein Wasserstoffatom. Man verfährt beim Anilin beispielsweise in folgender Art:

Anilin wird in Diazobenzolchlorid übergeführt und die schwach saure nicht zu verdünnte Lösung (1 : 10 bis 1 : 20) in überschüssige, mit Eis versetzte kalte Natronlauge eingetragen. Setzt man jetzt zu der klaren alkalischen Lösung eine Auflösung von Zinnchlorür in Natronlauge, so entwickelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Stickstoff, und nach beendigter Zersetzung schwimmt auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht Benzol. In derselben Weise erhält man aus α-Naphtylamin direkt Naphtalin, aus Sulfanilsäure Benzolsulfosäure. Die Umsetzung dürfte vornehmlich bei Substanzen angebracht sein, deren Reduktionsprodukte in Natronlauge unlöslich sind, also z. B. bei Überführung von Aminen in Kohlenwasserstoffe.

Zur Vermeidung der Oxydation der nach irgend einer Methode reduzierten Lösungen durch den Luftsauerstoff arbeitet man, wie teilweise schon erwähnt, in einer Kohlensäureatmosphäre, leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, oder setzt zu derselben eine Lösung von unterschwefligsaurem oder hydroschwefligsaurem Natrium. Diese letztere erhält man durch Einwirkung von etwas Zinkstaub auf saures schwefligsaures Natrium. Für manche Fälle ist auch ein Überschichten der Lösung mit Äther angebracht.

Sulfonieren.

Das Sulfonieren bezweckt den Ersatz von Wasserstoffatomen organischer Verbindungen durch die Gruppe SO_3H.

Die Einführung kann bewirkt werden durch:

Konzentrierte Schwefelsäure, die man behufs stärkerer Einwirkung auch als **monohydratische Säure** H_2SO_4, als **rauchende Schwefelsäure** verwendet, oder der man noch Phosphorsäureanhydrid oder Kaliumbisulfat zusetzt.

An die Stelle der Schwefelsäure tritt in vielen Fällen das sehr empfehlenswerte **Sulfuryloxychlorid** SO_3HCl.

Auſserdem verwendet man noch für Sulfonierungszwecke Kaliumbisulfat, Kaliumpyrosulfat, Natriumbisulfat, Natriumpyrosulfat, neutrale und saure Sulfitsalze, Äthionsäurechlorhydrin etc., sowie die intramolekulare Umlagerung ätherschwefelsaurer und saurer schwefelsaurer Salze.

Die Schwefelsäure wirkt auf manche Verbindungen bereits in der Kälte sulfonierend. So zeigte KEKULÉ[1] zuerst und in ganz unanfechtbarer Weise, — während man bis dahin seit LAURENT angenommen hatte, Phenol gehe durch Schwefelsäure in eine Estersäure die Phenylschwefelsäure über —, daſs wenn man Phenol (1 Teil) mit Schwefelsäure (1 Teil) einige Tage stehen läſst, 2 Phenolmonosulfosäuren entstehen; eine glänzende Stütze seiner damals erst kürzlich bekannt gegebenen Theorie der aromatischen Verbindungen.

Im allgemeinen wird man aber die Einwirkung durch Erwärmen unterstützen müssen. So kommt man nach MICHEL und ADAIR[2] zur Benzolsulfosäure am besten, wenn man gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure in einem mit Rückfluſskühler versehenen Kolben

[1] *Z. Ch.* 1867. 199. — [2] *B.* 10. 585.

20 bis 30 Stunden in gelindem Sieden erhält, wobei nach und nach 4/5 des angewandten Benzols in Lösung gehen.

Die Temperatur, bei welcher man die Sulfonierung vornimmt, ist von groſsem Einfluſs auf die Stelle, welche die Sulfogruppe im Kern aromatischer Verbindungen einnehmen wird. Erwärmt man z. B. Naphtalin mäſsig mit 0.75 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, so daſs ein Teil des Naphtalins unangegriffen bleibt, so entsteht *α*-Naphtalinmonosulfosäure; erhitzt man aber gleiche Teile Naphtalin und Schwefelsäure auf 200°, so erhält man die *β*-Naphtalinmonosulfosäure.

Sempotowsky[1] teilt mit, daſs Äthylbenzol sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure nur schwer, in warmer oder rauchender wohl leicht, aber unter Bildung zweier Sulfosäuren löse. Folgendes Verfahren liefert jedoch nur *p*-Sulfosäure, so daſs keine Trennung von Isomeren erforderlich ist. Man erhitzt das Äthylbenzol bis zum Sieden und läſst allmählich ein gleiches Volumen konzentrierter Schwefelsäure unter kräftigem Schütteln auf dasselbe einwirken. Die so erhaltene weiſsgelbe Lösung scheidet nach dem Erkalten auf Zusatz von Eiswasser die Parasäure groſsenteils aus; den Rest gewinnt man mittelst Bariumkarbonat.

Sulfoniert man Chinolin, so erhält man nur *o*- und *m*-Chinolinsulfosäure; die Paraverbindung wird erst gebildet, wenn man 10 Teile Chinolin mit 70 Teilen konzentrierter Schwefelsäure im Einschluſsrohr während 24 Stunden auf 275—280° erhitzt.[2] Eine weitergehende Sulfonierung findet nicht statt, weil für diese beim Chinolin die Wirkung von freiem Schwefelsäureanhydrid eine wesentliche Bedingung ist.

Nietzky[3] erhielt, als er in einer Reibschale 1 Teil trockenes gepulvertes *β*-Naphtol mit 1½ bis 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure anrührte, nachdem sich das Gemisch schwach erwärmt hatte, einen Krystallbrei von Naphtylschwefelsäure $C_{10}H_7OSO_3H$, während schon

[1] *B.* 22. 2663. — [2] *D. R.-P.* 40901. — [3] *B.* 15. 307.

SCHAEFFER[1] durch Behandeln des Naphtols mit konzentrierter H_2SO_4 auf dem Wasserbade die Naphtolsulfosäure $OH.C_{10}H_6.SO_3H$ dargestellt hat.

Es kann bei der Sulfonierung von Säuren vorteilhaft sein statt von den freien Säuren von deren Kaliumsalzen auszugehen; und ebenso kann es umgekehrt den Verlauf der Reaktion sehr begünstigen, wenn man statt freier Basen deren Salze sulfoniert. (Siehe bei rauchender Schwefelsäure.)

Im allgemeinen wird die Beendigung der Sulfonierung daran erkannt werden, daſs sich das erhaltene Reaktionsgemisch als im alkalischen Wasser vollkommen löslich erweist.

Die Weiterverarbeitung der stark sauren Produkte erfolgt etwa so:

Man setzt ihnen $^1/_3$ bis $^1/_2$ Volum an Eis zu, worauf viele Sulfosäuren alsbald auskrystallisieren,[2] oder man gieſst die Mischung auf etwa das dreifache Gewicht an Eis, bezw. in mit Eis reichlich versetztes Wasser.

Die so erhaltene saure Flüssigkeit neutralisiert man mit Kalk (Calciumkarbonat) oder Baryt (Baryumkarbonat) und filtriert vom unlöslichen Gips oder Baryumsulfat ab. Möglichst wirksame Kalkmilch bereitet man durch Ablöschen von Kalk mit heiſsem Wasser. Das meist leicht lösliche Kalksalz der Sulfosäure wird nach dem Eindampfen auskrystallisieren. Sollte dem Baryumsulfat ein unlösliches, bezw. schwer lösliches Baryumsalz einer Sulfosäure beigemischt sein, so wäscht man diesen Niederschlag aus und zersetzt ihn schlieſslich mit verdünnter Schwefelsäure, worauf man die Sulfosäure mit Äther etc. extrahiert, resp. in Form eines Salzes zu gewinnen sucht.

Neutralisiert man die saure Flüssigkeit mit Bleioxydhydrat oder Bleikarbonat, so wird die Sulfosäure als Bleisalz in Lösung bleiben und man nach der Filtration vom Bleisulfat durch Ausfällen des gelösten Metalls mit

---

[1] *Ann.* 152. 293. u. *D. R.-P.* 18027. — [2] *B.* 15. 1854.

Schwefelwasserstoff sofort eine wässerige Lösung der freien Sulfosäure gewinnen können.

Manchmal kann es angebracht sein, die saure Lösung mit Soda zu neutralisieren und zur Trockne zu dampfen. Man zieht aus diesem Rückstande alsdann die meist in Alkohol leicht löslichen Natriumsalze der Sulfosäuren mit diesem aus, oder man sucht die Säuren oder Natriumsalze direkt auszusalzen. So scheidet WITT[1] das saure Natriumsalz einer Amido-β-naphtoldisulfosäure

$$\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}\!>C_{10}H_4<\!\begin{matrix}SO_3H\\SO_3Na\end{matrix}$$

durch Kochsalz direkt in krystallisiertem Zustande aus seiner Lösung ab.

Dieses technisch längst verwertete Verfahren wird neuerdings von GATTERMANN[2] für Laboratoriumszwecke warm empfohlen, und beschreibt er die Methode folgender Art: Benzol wurde z. B. durch gelindes Erwärmen mit schwach rauchender Säure in die Monosulfosäure übergeführt und das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in das doppelte Volumen kalten Wassers gegossen. Diese Lösung wurde dann unter häufigem Umschütteln so lange mit fein pulverisiertem Kochsalz versetzt, bis es sich schliefslich nicht mehr löste. Ist dieser Punkt erreicht, so scheidet sich besonders leicht beim Abkühlen benzolsulfosaures Natrium in Krystallen aus, die mit Kochsalzwasser gewaschen werden. Ausbeute fast quantitativ. Ist völlige Trennung vom Kochsalz nötig, so krystallisiert man die trockenen Salze aus absolutem Alkohol um. In gleicher Weise gewann er die Natriumsalze der Mesitylensulfosäure, *m*-Benzoesulfosäure, Phenoldisulfosäure u. s. w.

Bestimmt man nach Einwirkung der Schwefelsäure ihre unverbrauchte Menge durch Titration, wobei ein Azofarbstoff als Indikator dienen kann,[3] so kann man die Zugabe an Baryumkarbonat etc. auch so abmessen, dafs man nach der Filtration sofort die freie Sulfosäure in Lösung hat.

[1] *D. R.-P.* 49857. — [2] *B.* 24. 2121. — [3] *Ann.* 219. 210.

Nach LUNGE[1] wenigstens reagiert man am besten auf freie Schwefelsäure (wie überhaupt auf freie starke Säuren) mit einem Farbstoff aus dieser Reihe, wie dem Anilingelb (Amidoazobenzol), dem Tropäolin etc. Diese werden eben durch Metallsalze nicht verändert, wohl aber sofort durch die geringste Spur freier starker Säuren, während Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Essigsäure etc. auf sie nicht einwirken (siehe auch Seite 229).

Für manche Fälle der Sulfonierung eignet sich besonders die monohydratische Schwefelsäure.

Nach LUNGE stellt man dieselbe am besten in folgender Art dar: Man mischt gewöhnliche Schwefelsäure mit etwas rauchender, so dafs sie 98%ig wird, und gewinnt durch Gefrieren dieser einige Monohydratkrystalle. Nunmehr kühlt man gewöhnliche möglichst konzentrierte Säure auf mindestens 0^0 ab, wirft von den Krystallen hinein und kühlt unter Umrühren weiter, bis die so eingeleitete Krystallbildung beendigt ist. Hieraus trennt man die Krystalle, die bei Zimmertemperatur zur 100%igen H_2SO_4 zerfliefsen, von der Mutterlauge durch Absaugen.

Die technisch so wichtig gewordene Benzidinmonosulfosäure,[2] weil die von ihr derivierenden Azofarbstoffe Baumwolle ohne Beize waschecht färben sogenannte substantive Farbstoffe sind, konnte z. B. nur mit solcher Säure gewonnen werden; rauchende Schwefelsäure oder sie ersetzende Gemische veranlassen nämlich gleich die Bildung von mindestens 4 Benzidinsulfosäuren. Zu ihrer Darstellung[3] verfährt man so, dafs 1 Teil Benzidin, oder zweckmäfsiger schwefelsaures Benzidin, in 2 Teile monohydratischer Säure eingetragen und damit ca. 1½ Stunden auf 170^0 erhitzt wird. Die so erhaltene Schmelze giefst man in Wasser und filtriert die sich abscheidende Sulfosäure ab. (Über ihre neuere Darstellung aus saurem Benzidinsulfat siehe S. 483.)

---

[1] *Sodaindustrie.* Braunschweig, 1879. 1. 40. — [2] *B.* 22. 2459.
[3] *D. R.-P.* 38664.

VIGNON[1] erhitzt α-Naphtol mit 3 Teilen Schwefelsäuremonohydrat 8 bis 10 Stunden auf 100 bis 110° und kommt so zur α-Naphtoldisulfosäure.

Die Anwendung rauchender Schwefelsäure bietet vor der gewöhnlichen den Vorteil, daſs jede Nebenreaktion durch Wasser ausgeschlossen bleibt. Hat doch BENDER[2] gefunden, daſs es gewisse Sulfosäuren des α-Naphtols giebt, auf welche die überschüssig angewandte Schwefelsäure im Verein mit dem von Anfang an in der Schwefelsäure enthaltenen nebst dem beim Sulfonieren gebildeten Wasser bei steigender Temperatur geradezu entsulfonierend einwirkt.

Die rauchende Schwefelsäure wirkt durch ihren Anhydridgehalt natürlich viel kräftiger sulfonierend als die gewöhnliche Säure.

Trägt man z. B. nach GÜRKE und RUDOLPH[3] 1 Teil Naphtalin nach und nach in 8 Teile rauchender Schwefelsäure, 24% SO_3 enthaltend, ein und erhitzt die Mischung noch einige Stunden auf 180°, oder trägt man 1 Teil Naphtalin in 6 Teile rauchender Säure von 40% Gehalt an SO_3 mit der Vorsicht ein, daſs die Temperatur des Gemisches nicht über 80° steigt, und erhitzt dann so lange auf dem Wasserbade, bis das Anhydrid verschwunden ist, so erhält man Naphtalintrisulfosäure. Giebt man es dagegen[4] in 5 Teile rauchender Säure von 40% Gehalt und erhitzt 9 Stunden im Ölbade auf 160°, so kommt man zu einer Naphtalintetrasulfosäure.

Häufig wird es sich empfehlen zur Vermeidung einer gar zu weit gehenden Sulfonierung so zu verfahren, daſs man den betreffenden Körper in monohydratischer Schwefelsäure löst und nun so viel rauchende Säure zugiebt, daſs deren Anhydridgehalt gerade zur Erreichung der gewünschten Sulfonierungsstufe ausreicht.

Auch hier wird man statt freier Säuren manchmal besser Salze derselben, und statt Basen deren Salze ver-

[1] *D. R.-P.* 32291. — [2] *B.* 22. 994. — [3] *D. R.-P.* 38281.
[4] *D. R.-P.* 40893.

wenden. So ist nach WITT[1] die Einwirkung der rauchenden Säure auf freies α-Naphtylamin ziemlich heftig, und das Reaktionsprodukt enthält viele schwarze Verunreinigungen. Ganz glatt verläuft aber der Prozefs bei der Behandlung salzsauren Naphtylamins mit der rauchenden Säure. Die scharf getrocknete Verbindung wird fein gepulvert und portionsweise in die rauchende Säure von 20—25% Anhydridgehalt eingetragen, welche mit Schnee oder Eis gut gekühlt wird. Man unterbricht die Reaktion noch ehe die ganze auf den Anhydridgehalt der Säure berechnete Menge des Salzes eingetragen ist, und giefst die Reaktionsmasse auf zerkleinertes Eis. Die entstandene α-Naphtylaminsulfosäure scheidet sich als schleimiges Gerinnsel aus und wird durch Überführen ins Calciumsalz etc. gereinigt.

Wenn nötig erhitzt man auch im Einschlufsrohr. So gaben LA COSTE und VALEUR[2] Chinolinmonosulfosäure mit der zweifachen Menge rauchender Säure in ein solches, steigerten die Temperatur bis 250° und kamen zur Chinolindisulfosäure.

LÖNNIES[3] erhitzte Isophtalsäure mit stark rauchender Säure auf 200° und kam so zur γ-Sulfoisophtalsäure

$$C_6H_3(\overset{1.}{SO_3H})(\overset{3.\ 5.}{CO_2H})_2.$$

HEINE[4] hatte diese so erhalten, dafs er Isophtalsäure in Portionen von 10 g der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid unterwarf und dieses Gemisch längere Zeit gelinde erhitzte, bis es in eine dunkele homogene Flüssigkeit umgewandelt war. Er konnte sie nur als Sirup gewinnen, weil er sie aus Wasser zu krystallisieren versuchte, während LÖNNIES sie aus verdünnter Schwefelsäure in langen farblosen Nadeln oder Prismen erhielt, ein Verhalten, welches viele Sulfosäuren zeigen.

Auch BARTH[5] kam zur m-Sulfobenzoesäure in der Art, dafs er zu trockener Benzoesäure, die sich in einem Kolben befand, die Dämpfe von wasserfreier Schwefel-

---

[1] *B.* 19. 578. — [2] *B.* 19. 996. — [3] *B.* 13. 704.
[4] *B.* 13. 493. — [5] *Ann.* 148. 33.

säure leitete, die man übrigens am einfachsten durch Erwärmen möglichst anhydridreicher Säure erhält. Während der Operation trat eine die Einwirkung befördernde starke Erwärmung des Gemisches ein.

Als FISCHLI[1] die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid über fein zerriebene Toluylsäure leitete, wurden sie rasch absorbiert, und das Ganze bildete bald einen dickflüssigen Brei. In diesem Zeitpunkte goſs er das Produkt in Wasser und kam so zur Sulfoparatoluylsäure

$$CH_3-C_6H_3<\begin{matrix}SO_3H\\COOH\end{matrix}.$$

Als Verdünnungsmittel kann beim Sulfonieren wohl nur Sand in Betracht kommen. So verfuhr HEYMANN[2] bei der Synthese von Indigodisulfosäure folgender Art: 1 Teil Phenylglykokoll wird mit der 10—20fachen Menge Sand fein verrieben, der den Zweck hat, die lokale Überhitzung des Reaktionsgemisches beim Eintragen des Glykokolls in die Schwefelsäure zu verhindern, und hierauf in die 20fache Menge 20—25° warmer rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt eingetragen, und zwar derart, daſs die Temperatur des Gemisches während der Dauer des Prozesses 30° nicht wesentlich überschreitet. Nach beendeter Reaktion verdünnt man die Reaktionsmasse mit Schwefelsäure von 60% B., und nach Zusatz von Eis bewirkt schlieſsliche Zugabe von Kochsalz die Abscheidung des Farbstoffes, des Indigkarmins, eben des indigodisulfosauren Natriums.

Ist die Wirkung der rauchenden Schwefelsäure nicht genügend, so kann man sie nach dem Vorschlage von BARTH und SENHOFER[3] durch Zugabe wasserfreier Phosphorsäure in ihrer Wirksamkeit verstärken. Zur Disulfobenzoesäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)COOH\\(3)SO_3H\\(5)SO_3H\end{cases}$$

[1] *B.* 12. 616. — [2] *B.* 24. 1477. — [3] *Ann.* 159. 217.

kamen sie, indem sie 10 g Benzoesäure mit 20 g Vitriolöl erwärmten und dieses Gemisch nach dem Erkalten mit 15 g Phosphorsäure und 15 g sehr anhydridreicher Säure in einem Einschlufsrohr auf 250° erhitzten.

BARTH und HERZIG[1] lösten 1 Teil Mesitylen in 10 Teilen rauchender Säure und erwärmten durch 2 bis 3 Tage auf 30—40°. In gleichmäfsigen Intervallen von ungefähr 10 Stunden wurden 3—4 Teile P_2O_5 zugefügt. Es ist dies langsame Arbeiten keine müfsige Vorsicht, da sonst oft partielle, sogar vollkommene Verkohlung eintritt. Nach entsprechender Reinigung erhielten sie die Mesitylendisulfosäure so gut wie ganz frei von der Monosäure.

WEIDEL und COBENZEL[2] überzeugten sich, dafs rauchende Schwefelsäure selbst bei Temperaturen über 200° ohne Einwirkung auf Cinchoninsäure ist. Sie erhielten aber eine Monosulfosäure in einer Ausbeute von 70% der Theorie, als sie 10 g wasserfreie Cinchoninsäure im Einschlufsrohr mit 20 g Phosphorsäureanhydrid und 20 g Vitriolöl mischten und dann 6 Stunden auf 170—180° erhitzten.

Das Arbeiten im Einschlufsrohr kann man öfters umgehen, wenn man mit einem Gemisch von Schwefelsäuremonohydrat und Metaphosphorsäure arbeitet. Ein Gemisch von 2 Teilen des ersteren mit 1 Teil der letzteren wirkt nämlich beim Sulfonieren ähnlich wie eine rauchende Schwefelsäure von 20—25% Anhydridgehalt, entwickelt aber selbst bei 280—300° nur Spuren von Schwefelsäureanhydrid.[3] Man erhält z. B. eine Rosanilinsulfosäure, wenn man 2 Teile Rosanilinsulfat oder -hydrochlorat in eine Lösung von 3 Teilen möglichst wasserfreier Metaphosphorsäure in 7 Teilen Schwefelsäuremonohydrat einträgt und auf dem Wasserbade oder besser auf 120—130° bis zur völligen Alkalilöslichkeit erhitzt.

Schon erwähnt wurde, dafs man öfters gut thut statt freier Säuren deren Salze zu sulfonieren. Nimmt man Kalium- oder Natriumverbindungen, so kann die dadurch

---

[1] *M. Ch.* 1. 808. — [2] *M. Ch.* 1. 845. — [3] *D. R.-P.* 19721.

ewirkte Anwesenheit von sauren Sulfaten eine ebenso eitgehende Sulfonierung bewirken, wie es von der Phoshorsäure dargelegt worden ist.

Die Benzoltrisulfosäure war eine schwer zugängliche Verbindung, solange man sie durch Erhitzen von Benzol nit rauchender Säure und Phosphorsäure im Einschlufsohr[1] darstellen mufste. Man erhält sie aber im offenen Gefäfs, wenn man nach JACKSON und WING[2] z. B. 15 g benzol-*m*-disulfosaures Kalium in einer Porzellanschale mit 18 g konzentrierter Schwefelsäure mischt und über freier Flamme mit der Vorsicht erhitzt, dafs die Ränder der Flüssigkeit nicht zu verkohlen beginnen. Nach einigen Minuten wird die Masse teigig, und die Entwickelung der Dämpfe läfst nach. Die Ausbeute kann bis 44% der Theorie betragen.

Man kommt auch zur Verbindung vom Kohlenwasserstoff als Ausgangsmaterial. In dem Falle kocht man gleiche Volumina Benzol und Schwefelsäure bis zur Lösung des ersteren. Hierauf versetzt man die Lösung nochmals mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und fügt 60—70% vom Gewicht des angewandten Benzols an Kaliumsulfat zu. Aus einer untubulierten Retorte destilliert man alsdann $^1/_3$ der gesamten angewandten Schwefelsäure ab. Den Rückstand behandelt man in einer Porzellanschale in der oben angegebenen Weise.

Die Darstellung mancher Sulfosäuren ist insofern mit Schwierigkeiten verknüpft, als die Einwirkung gewöhnlicher Schwefelsäure ungenügend, die rauchender Säure sich entweder zu energisch oder ebenfalls zu schwach erweist. Diese lassen sich in vielen Fällen vermeiden, wenn man der Schwefelsäure das **Sulfuryloxychlorid** SO_3HCl substituiert,[3] das man, wenn nötig, am passendsten mit Chloroform verdünnt.

Man erhält dies nach BECKURTS und OTTO,[4] wenn man rauchende Schwefelsäure von etwa 40% Anhydrid-

---

[1] *Ann.* 174. 244. — [2] *B.* 21. *R.* 49. — [3] *D. R.-P.* 8764. — [4] *B.* 11. 2058.

gehalt in einer Retorte verflüssigt, mit welcher eine gut gekühlte Vorlage verbunden ist, und nunmehr so lange salzsaures Gas einleitet, als dieses noch aufgenommen wird. Bei der darauf erfolgenden Destillation geht das Chlorhydrin über, welches durch einmalige Rektifikation als eine bei 149—151° siedende Flüssigkeit in fast theoretischer Ausbeute erhalten wird. Nach FRIEDLÄNDER[1] erhält man es sehr bequem durch Zusatz von Kochsalz zu rauchender Schwefelsäure in allerdings mit konzentrierter Schwefelsäure verdünntem Zustande.

Nach LIMPRICHT,[2] der den Gegenstand sehr ausführlich untersucht hat, verlaufen die Reaktionen mit dem Sulfuryloxychlorid sehr glatt, beinahe ohne Bildung von Nebenprodukten, und namentlich bei Darstellung von Disulfosäuren, deren Reinigung bei der Anwendung der Schwefelsäure eine zeitraubende Arbeit ist, ist das Chlorhydrin vorzuziehen.

Der von ihm beim Arbeiten mit demselben benutzte Apparat besteht aus einer tubulierten Retorte, mit welcher eine tubulierte Vorlage luftdicht verbunden ist. Der Tubulus der Vorlage ist mit einem Ableitungsrohr für den Chlorwasserstoff versehen, und der Tubulus der Retorte wird entweder nach Einbringung der Substanzen mit einem Stöpsel verschlossen oder mit einem Tropftrichter versehen, wenn das Chlorhydrin nach und nach hinzutreten soll. Die Retorte wird in einem Ölbade passend erwärmt.

In der Regel bilden sich mit dem Sulfuryloxychlorid dieselben Verbindungen wie mit der Schwefelsäure. So wird beim gewöhnlichen Alkohol mit Schwefelsäure nach der Gleichung

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 = C_2H_5O.SO_3H + H_2O$$

und ebenso mit Sulfuryloxychlorid nach der Gleichung

$$C_2H_5OH + ClSO_3H = C_2H_5O.SO_3H + HCl$$

Äthylschwefelsäure erhalten. Nur mit den Amiden der Säuren bilden sich nicht Säuren, sondern Chlorüre der-

[1] *Farbenfabrikation* 111. — [2] *B.* 18. 2172.

elben, und mit Aminen erhält man Sulfaminsäuren, owohl in der aliphatischen wie aromatischen Reihe. So äfst man nach TRAUBE[1] zur Darstellung der Salze der Phenylsulfaminsäure entsprechend der Gleichung

$SO_2HCl + 3C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH.SO_3H.C_6H_5NH_2 + HCl.NH_2.C_6H_5$,

1 Mol. Sulfuryloxychlorid allmählich zu einer kalt gehaltenen Lösung von 3 Mol. Anilin in dem mehrfachen Volum Chloroform fliefsen, worauf sofort ein Gemisch von phenylsulfaminsaurem und salzsaurem Anilin ausfällt.

50 g Nitrobenzol wurden mit der berechneten Menge des Chlorids behandelt, und war nach 4 Stunden bei einer zuletzt auf 150° gesteigerten Temperatur die Reaktion beendigt; wie mit Schwefelsäure war Metanitrobenzolsulfosäure fast ausschliefslich gebildet.

Die Toluidindisulfosäure wurde in derselben Art dargestellt. Zur Vermeidung von Verkohlung durfte höchstens auf 160° erhitzt werden.

CLAISSON[2] kam zur Toluoltrisulfosäure, als er 1 Mol. toluoldisulfosaures Kalium in einem Kolben mit 3 Mol. Sulfuryloxychlorid übergofs und die Temperatur so lange auf 240° hielt, bis sich eine herausgenommene Probe in Wasser völlig löste. Die Schmelze färbt sich höchstens reingelb und giebt relativ wenig Dämpfe aus.

Nach HODGKINSON und MATTHEWS[3] geht Dibromfluoren in Chloroformlösung, mit der berechneten Menge Sulfuryloxychlorid versetzt, in eine Dibromfluorensulfosäure über.

REINHARD[4] berichtet von einer komplizierter verlaufenen Reaktion, als er in 40 g Sulfuryloxychlorid 10 g fein gepulvertes Dichlorresorcin eintrug. Die Umsetzung erfolgte nach der Gleichung

$$2C_6H_4Cl_2O_2 + 3SO_2{<}^{OH}_{Cl} = C_{12}H_6Cl_4S_2O_9 + H_2SO_4 + 3HCl.$$

Der Körper $C_{12}H_6Cl_4S_2O_9$ soll nach ihm entweder das Anhydrid einer Dichlorresorcinsulfosäure oder eine aus 2 Dichlorresorcinkomplexen gebildete Sulfosäure sein. Der Grund des unregelmäfsigen Verlaufes wird wohl in

[1] *B.* 23. 1654. — [2] *B.* 14. 307. — [3] *B.* 16. 1103.
[4] *J. pr. Ch.* 125. 332.

den freien Hydroxylgruppen des Dichlorresorcins gelegen haben, welche besser vor der Sulfonierung acetyliert worden wären.

Als BISCHOFF[1] Anilin und Naphtylamin mit **Kaliumbisulfat** mischte und auf 200—240° erhitzte, bekam er — jedoch in ganz ungenügender Ausbeute — die zu erwartenden Sulfosäuren.

Nach KENDALL[2] soll es aber beim Rosalinin gelingen durch Mischen mit Kalium- oder **Natriumbisulfat** in trockenem Zustande und durch genügend lang fortgesetztes Erhitzen den gewünschten Grad des Sulfonierens zu erreichen.

Nach GIRARD[3] soll **Natriumpyrosulfat,** für sich oder mit Schwefelsäure gemischt, wenn man Körper mit ihm auf 200—250° erhitzt, ein vorzügliches Sulfonierungsmittel abgeben.

Für die Überführung von Phenylhydrazin in hydrazinsulfosaure Salze fehlte es an einer geeigneten Methode, bis FISCHER[4] hierfür das **pyroschwefelsaure Kalium** verwandte. Erhitzt man ein Gemenge von 1 Mol. fein gepulvertem $K_2S_2O_7$ (dargestellt durch Erhitzen von $KHSO_4$) und 2 Mol. der Base auf 80°, so erstarrt die breiige Masse in kurzem vollständig und enthält nun neben schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Hydrazin das phenylhydrazinsulfosaure Kalium. Zu seiner Isolierung löst man die Schmelze in heifsem Wasser und entfernt den gröfsten Teil der Schwefelsäure mit $BaCO_3$, wodurch zugleich die in Lösung befindliche Base grofsenteils ölförmig abgeschieden wird. Aus der heifs filtrierten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von konzentrierter Kalilauge die Hauptmenge des sulfosauren Salzes krystallinisch aus. Ob der Vorgang wirklich nach der Gleichung

$$4C_6H_4N_2H_3 + 2K_2S_2O_7 = 2C_6H_5.N_2H_2.SO_3K + K_2SO_4 + (C_6H_5.N_2H_4)_2SO_4$$

verläuft, ist noch nicht ganz aufgeklärt.[5] Ausbeute beim äthylhydrazinsulfosauren Kalium 80% der Theorie.

[1] *B.* 23. 1912. — [2] *Amerik. Pat.* 421049. — [3] *B. Par.* 25. 333.
[4] *Ann.* 190. 97. — [5] *Ann.* 199. 301.

Alle bisher mitgeteilten Sulfonierungsmethoden sind nur für Körper der aromatischen Reihe gut verwendbar, während Sulfosäuren der aliphatischen Reihe fast ausschließlich durch doppelte Umsetzung gewonnen werden.

Fehling[1] hat zwar schon im Jahre 1841 durch Überleiten von SO_3 über Bernsteinsäure bei einer 50^0 nicht übersteigenden Temperatur nach 24stündigem Stehen des Gemisches aus diesem die Sulfobernsteinsäure abgeschieden, und Hemilian[2] hat Sulfobuttersäure durch Einwirkung von Sulfuryloxychlorid auf Buttersäure erhalten; auch die Oxydation der Sulfhydrate der Alkohole führt zu ihnen u. s. w. Eine sie leicht und in größerer Menge liefernde Methode ist aber erst von Strecker[3] aufgefunden worden, welche in der Umsetzung von Alkylhalogenüren und, wie jetzt Mayer[4] mitteilt, auch der äthylschwefelsauren Salze, mit **schwefligsauren Alkalien** besteht. Von allen diesen eignet sich, wie Hemilian[5] bewiesen hat, das schwefligsaure Ammoniak am besten, da es die Gewinnung der meist sehr leicht löslichen Sulfosäuren fast ohne Verlust gestattet. Kocht man z. B. 20 g Jodäthyl mit einer Lösung von 20 g krystallisiertem Ammoniumsulfit in 40 ccm Wasser 6 Stunden am Rückflußkühler, so ist nach dieser Zeit alles Halogenür gelöst. Hierauf wird mit Wasser verdünnt und mit überschüssigem Bleioxyd bis zur Verflüchtigung allen Ammoniaks gekocht. Das im Filtrat vom Jodblei befindliche äthylsulfosaure Blei wird hierauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und durch Sättigen der erhaltenen Lösung mit Baryumkarbonat und Abdampfen werden nunmehr 22 g äthylsulfosaures Baryum statt der theoretischen 24 g erhalten.

Sehr merkwürdig ist, daß schwefligsaures Ammon auch auf Nitrokörper unter Bildung von Sulfosäuren reagiert, was Piria[6] bereits im Jahre 1850 konstatierte. Smit[7] erhitzte 60 g Nitrobenzol und 170 g Ammonsulfit nach Zusatz von 1 l absolutem Alkohol ca. 30 Stunden

---

[1] *Ann.* 38. 286. — [2] *B.* 6. 196. — [3] *Ann.* 148. 91.
[4] *B.* 23. 909. — [5] *Ann.* 168. 146. — [6] *Ann.* 78. 31.
[7] *B.* 8. 1443.

im Wasserbade. Das schwefligsaure Ammon stellt er durch Einleiten von feuchter SO_2 und überschüssigem NH_3 in absoluten Alkohol (nach MUSPRATT) dar. Um sein Gemisch alkalisch zu erhalten, fügte er Ammoniumkarbonat zu, welches sich beim Sieden allmählich zersetzte und krystallinisch im Kühler niederschlug, der dadurch öfters verstopft wurde.

Nach beendigter Reaktion filtrierte er vom ausgeschiedenen Ammonsulfat ab, und beim Erkalten des Alkohols schossen Krystalle von sulfanilsaurem Ammon $NH_2 . C_6H_4 . SO_3NH_4$ an.

Man füllt nach MAYER 2 Teile krystallisiertes Natriumsulfit, die im gleichen Gewicht Wasser möglichst vollkommen gelöst sind, in Druckflaschen und giebt 1 Teil äthylschwefelsaures Natrium zu. Nach 4stündigem Erhitzen auf 100—120° wird der wieder erkaltete Inhalt in eine Schale entleert, in der die Hauptmenge des entstandenen Glaubersalzes auskrystallisiert. Das Filtrat von diesem wird zur Trockne gedampft und mit viel 96%igem Alkohol ausgekocht, in den das äthylsulfosaure Natrium übergeht.

$$\underset{\text{Äthylschwefelsaures Natrium.}}{C_2H_5SO_4Na} + Na_2SO_3 = \underset{\text{Äthylsulfosaures Natrium.}}{C_2H_5SO_3Na} + Na_2SO_4$$

LAUBENHEIMER[1] fand, dafs Dinitrochlorbenzol bei mehrtägigem Kochen mit einer wässerigen Lösung von überschüssigem schwefligsauren Natrium am Rückflufskühler das Natriumsalz einer Nitrochlorbenzolsulfosäure nebst Natriumnitrit liefert.

$$C_6H_3(Cl)(NO_2)_2 + SO_3Na_2 = C_6H_3(Cl)(NO_2)(SO_3Na) + NaNO_2.$$

Und ERDMANN[2] giebt als Verfahren für die Darstellung im grofsen an, dafs, da der *p*-Chlor-*m*-nitrobenzaldehyd das in der Orthostellung zur Nitrogruppe stehende Chloratom leicht gegen andere Radikale austauscht, man ihn

[1] *B.* 15. 597. — [2] *D. R.-P.* 61843.

mit einer wässerigen Lösung der doppelten Menge Natriumsulfit kochen soll, um *m*-Nitrobenzaldehyd-*p*-sulfosäure zu erhalten.

Die Einwirkung schwefligsaurer Alkalien auf Diazokörper hat zuerst SCHMITT und GLUTZ[1] zu Sulfosäuren geführt. STRECKER[2] hat dann salpetersaures Diazobenzol in einer Lösung von Kaliumbisulfit gelöst und beim Eindampfen der Lösung ein Salz von der Formel $C_6H_7N_2SO_3K$ erhalten, welches, wie die Arbeiten von FISCHER[3] erwiesen haben, das Kaliumsalz der Hydrazinbenzolsulfosäure $C_6H_4<^{SO_3H}_{N_2H_3}$ ist.

Trägt man dagegen Diazobenzolnitrat in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit ein, so erstarrt die gelbrot gefärbte Flüssigkeit für sich oder auf Zusatz konzentrierter Kalilauge zu Krystallen von diazobenzolsulfosaurem Kalium $C_6H_5.N_2.SO_3K$.[4]

Das Interesse an der ersten Reaktion beruht darauf, daſs das hydrazinbenzolsulfosaure Kalium, wie FISCHER erkannte, zu einer Körperklasse gehört, welche den Übergang von Diazokörpern zu solchen der Phenylhydrazinreihe ermöglicht.

Ungesättigte Verbindungen vermögen direkt Kaliumsulfit zu addieren und so in gesättigte Sulfosäuren überzugehen. Als MESSEL[5] 23 g Maleinsäure mit 110 ccm einer Lösung von neutralem schwefligsauren Kalium (aus 100 g K_2CO_3 und 400 ccm Wasser durch Einleiten von SO_2 bereitet) mehrere Stunden lang in einer Retorte am Rückfluſskühler kochte, schieden sich beim Erkalten Krystalle von sulfobernsteinsaurem Kalium aus

$$\begin{matrix} CH.COOH \\ \| \\ CH.COOH \end{matrix} + SO_3H_2 = \begin{matrix} CH_2.COOH \\ | \\ CH<^{SO_3H}_{COOH}. \end{matrix}$$

Nach PINNER[6] löste sich Mesityloxyd bei längerem Stehen mit einer konzentrierten Lösung von Natrium-

[1] *B.* 2. 51. — [2] *B.* 4. 784. — [3] *Ann.* 190. 73.
[4] *Ann.* 190. 73. — [5] *Ann.* 157. 15. — [6] *B.* 16. 1727.

bisulfit auf und geht in das Salz einer Isopropylacetonsulfosäure über

$$(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3 + HNaSO_3 = (CH_3)_2.C(NaSO_3).CH_2.CO.CH_3$$

und Phoron

$$C_9H_4O = (CH_3)_2.C.CH.CO.CH:(CH_3)_2$$

löst seine beiden doppelten Verbindungen und geht in $C_9H_{16}O(NaHSO_3)_2 + 2^1/_2H_2O$ über.

Nach SPIEGEL[1] zeigen viele Azofarbstoffe die Eigenschaft, sich mit Bisulfiten zu Sulfosäuren zu vereinigen. Azobenzol selbst wurde von ihm mit einem beträchtlichen Überschufs von Ammonbisulfit und Alkohol in einer Druckflasche auf dem Wasserbade erwärmt. Anfangs geht alles in Lösung, schliefslich erstarrt aber das Ganze durch abgeschiedene Krystalle, die sich als das Ammonsalz einer Monosulfosäure des Benzidins erweisen

$$NH_2.C_6H_4.C_6H_4N{<}^{H}_{SO_3H}.$$

Die Reaktion bleibt also in diesem Falle nicht bei der Addition stehen, sondern bewirkt auch noch eine Umlagerung analog derjenigen, welche das Azobenzol, resp. Hydrazobenzol an sich zeigen.

Aldehyde addieren bekanntlich, wie BERTAGNINI[2] zuerst gefunden, saure Sulfite direkt unter Bildung von Sulfosäuren.

$$CH_3.CHO + SO_3HNa = CH_3.CH{<}^{OH}_{SO_3Na}.$$

LUDWIG[3] erhielt durch Sättigen einer Lösung von 1 Teil Methyläthylakrolein in 3 Teilen Wasser mit SO_2, welche Lösung er im Einschlufsrohr auf 80° erhitzte, eine Sulfosäure von der Formel $C_6H_{12}O(SO_3H)$. Nach ihm vereinigen sich ungesättigte Aldehyde speziell sehr leicht mit Natriumbisulfit zu Sulfosäuren.

Für Sulfonierungszwecke sind auch das **Äthionsäureanhydrid** und das Äthionsäurechlorhydrin empfohlen worden.[4] Insbesondere sollen Sulfosäuren der Rosanilin-

---

[1] *B.* 18. 1481. — [2] *Ann.* 85. 271. — [3] *M. Ch.* 9. 661.
[4] *D. R. P.* 19847.

rbstoffe so erhalten werden, dafs man sie mit 3 bis Teilen der genannten Verbindungen bis zur vollständigen Alkalilöslichkeit einige Zeit auf 100° erhitzt. Man rhält Äthionsäureanhydrid durch Vereinigen von Schwefelsäureanhydrid mit Äthylen $C_2H_4S_2O_6$.

Äthionsäurechlorhydrin erhält man nach PURGOLD,[1] wenn man auf Schwefelsäureanhydrid bei 0° Chloräthyl leitet. Hierbei verflüssigt sich ersteres nach und nach. Nach dem Erhitzen auf 100° schüttet man die Flüssigkeit tropfenweise in Wasser von 0°, wobei sich ein schweres Öl abscheidet, welches mit wasserfreiem Kupfervitriol[2] getrocknet wird. Ausbeute 600 g aus 2000 g SO_3. Dies Öl wird im Vacuum rektifiziert, und erhält man so das im luftverdünnten Raume bei 80 bis 82° siedende $C_2H_4<\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_4H\end{matrix}$ in reinem Zustande.

Man kann auch zu Sulfosäuren mancher Basen kommen, wenn man ihre **sauren Sulfate** für sich erhitzt. So ist die beste Darstellung der Benzidinmonosulfosäure nach GRIESS und DUISBERG[3] folgende: Man rührt 1 Teil Benzidinsulfat mit Wasser zu einem dünnen Brei an, und setzt dann eine $1^1/_2$ Molekülen äquivalente Menge monohydratischer Schwefelsäure (?), mit Wasser ebenfalls verdünnt, hinzu, rührt gut durcheinander und dampft zur Trockene. Darauf pulverisiert man das gebildete saure schwefelsaure Benzidin und erhitzt es im Luftbade 24 Stunden auf ca. 170°. Die zusammengesinterte schwarze Masse wird zerrieben, mit Alkali extrahiert und aus der Lösung durch Essigsäure die Benzidinmonosulfosäure gefällt.

Auch die sauren schwefelsauren Salze des Rosanilins[4] gehen ziemlich glatt in ihre Sulfosäuren über, wenn man z. B. 30 Teile Rosanilin mit 20 Teilen Schwefelsäure (spez. Gew. 1.714) und 100 bis 200 Teilen Wasser anrührt und nach Zusatz von 400 Teilen Sand zur Trockene eindampft, auf 130 bis 140° erhitzt und

[1] *Z. Ch.* 1868. 669. — [2] *B.* 6. 502. — [3] *B.* 22. 2458.
[4] *D. R. P.* 19 715.

pulvert. Die Umwandlung des Sulfats in die Sulfosäure wird durch 5 bis 6stündiges Erhitzen auf 180 bis 200° im Kohlensäurestrom bewirkt, worauf die Masse mit Wasser ausgekocht wird. Es bilden sich Mono- und Disulfosäuren.

Zu den Sulfosäuren von Amiden kann man auch so kommen, daſs man ihre **ätherschwefelsauren Salze** auf ca. 200° erhitzt.[1] Man neutralisiert etwa eine heiſs bereitete und dann mit Wasser verdünnte Mischung von Weingeist und Schwefelsäure mit Kalk, konzentriert das Filtrat und giebt eine Lösung des oxalsauren Salzes der Basis zu. Nach nochmaliger Filtration dampft man zur Trockne und erhitzt den Rückstand im Kölbchen auf die angegebene Temperatur. Anfangs entwickelt sich unter Schäumen Alkohol. Nach dem Erkalten löst man in heiſsem Wasser, entfärbt mit Tierkohle und dampft die Sulfosäure zur Krystallisation ein.[2]

BERNTHSEN[3] kam nach der schematischen Gleichung

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N.(CH_3)_2Cl \\ | \\ N.H \end{matrix}\right. + HS-SO_3H = C_6H_3\left\langle\begin{matrix} N.(CH_3)_2 \\ NH_2 \\ S-SO_3H \end{matrix}\right. + HCl$$

mit Hülfe der unterschwefligen Säure, die als Aluminiumverbindung zur Verwendung kam, zur Amidodimethylanilinthiosulfosäure.

Verseifen.

Unter Verseifen versteht man die Zerlegung eines Esters in seine Komponenten, die Säure und den Alkohol, welche durch Wasseraufnahme bewirkt wird.

$$CH_3.COO.C_2H_5 + H_2O = CH_3.COOH + C_2H_6O.$$

Die Wasseraufnahme kann unter bestimmten Verhältnissen direkt statthaben, wie es die Verseifung der Fette im groſsen nach WILSON und GWYNNE beweist, wo dieselben auf etwa 300° erhitzt werden, und ein

[1] *B.* 3. 970. — [2] *B.* 7. 1349. — [3] *Ann.* 251. 49.

lsdann in sie geleiteter Strom von auf 315° erhitztem Wasserdampf sie in Fettsäuren und Glycerin zerlegt.

EINHORN und RASSOW[1] erhielten durch 24stündiges Kochen des Dihydroxyanhydroekgoninmethylesters mit Wasser unter Abspaltung des Alkohols die freie Säure, und auch die salzsauren Ester der Alkohole, als welche man die Haloidverbindungen der Alkoholradikale doch auffassen kann, zerfallen nach NIEDERIST[2] beim Erhitzen mit Wasser in ihre Komponenten. So erhitzte er im geschlossenen Raum 26.2 g Methyljodid mit 400 ccm Wasser 8 Stunden im Wasserbade und erhielt in fast theoretischer Ausbeute die entsprechende Menge von Methylalkohol und Jodwasserstoffsäure $CH_3J + H_2O = CH_3OH + HJ$.[3] Beim Jodallyl führt schon Kochen am Rückflufskühler zum quantitativen Zerfall.

Im Laboratorium werden aber mit geradezu verschwindenden Ausnahmefällen alle Verseifungen unter Zuhülfenahme von **Alkalien, Natriumalkoholat** (Bleioxyd) oder **Säuren,** und ganz neuerdings auch mit Aluminiumchlorid, ausgeführt, wodurch die Operation manchmal schon bei Zimmertemperatur ermöglicht werden kann.

Zwecks Verseifung kocht man die Ester längere Zeit mit **Barytwasser** am Rückflufskühler und erhitzt, wenn

---

[1] *B.* 25. 1377. — [2] *Ann.* 196. 350.

[3] *Anmerkung.* Es möge hier daran erinnert sein, dafs BUCHANAN (*B.* 4. 340) und dann THOMSEN (*Ann.* 200. 76.) zeigten, dafs auch Monochloressigsäure durch vieltägiges Kochen mit Wasser in Oxyessigsäure (Glykolsäure) und Salzsäure übergeht. Wie aber später HÖLZER (*B.* 16. 2955) fand, geht diese Umsetzung bei weitem glatter vor sich, wenn man zur wässerigen Lösung eine genügende Menge von fein gepulvertem Marmor (wohl besser gefälltes Calciumkarbonat) giebt. Auch HÄUSSERMANN und BECK (*B.* 25. 2445.) führten das Orthonitrobenzylchlorid durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Calciumkarbonat in den bei 74° schmelzenden Nitrobenzylalkohol über. Darnach erscheint es vielleicht nicht ausgeschlossen, dafs eine beabsichtigte Spaltung von Estern mittelst alleinigen Kochens mit Wasser durch Zugabe von Calciumkarbonat erleichtert wird, resp. dafs auf diese Art mancher leicht spaltbare Ester, bei dem bisher ätzendes Alkali verwendet wurde, durch dieses Mittel wird zerlegt werden können.

die Temperatur nicht genügt, im Einschlufsrohr. Die nach beendeter Reaktion an Baryt gebundene Säure scheidet man durch eine stärkere Säure ab und schüttelt sie, wenn sie nicht ausfällt, mit Äther aus. Will man das Baryumsalz gewinnen, so entfernt man durch Kohlensäure den Überschufs des Barythydrats und dampft zur Krystallisation ein. Sollte man den Alkohol gewinnen wollen, was aber nur selten der Fall, so treibt man ihn durch Destillation, eventuell im Wasserdampfstrom, über, und scheidet ihn aus dem Destillat durch reichlich zugegebene Pottasche ab oder schüttelt einen sich dazu eignenden Alkohol mit Äther aus.

Baeyer[1] verseifte den Äthylindoxylsäureester durch Kochen mit alkoholischem Barythydrat und erhielt die freie Äthylindoxylsäure durch darauffolgendes Ansäuern in weifsen Flocken.

Kalkwasser verhält sich wie Barytwasser. Die Schwerlöslichkeit des Calciumhydroxyds läfst aber die Anwendung des Barytwassers viel bequemer erscheinen.

Die weit häufiger als die erwähnten Alkalien als Verseifungsmittel benutzten **Kalilauge** oder **Natronlauge** verhalten sich in ihrer Einwirkung mit diesen fast immer identisch, und nur die Möglichkeit sie in viel konzentrierterer Form zu verwenden, läfst sie jenen oft vorziehen.

Das beim Kochen von ihnen stattfindende Stofsen kann sehr lästig werden, und hat man nur kleine Mengen mit sehr konzentrierter Lauge, z. B. aus 1 Teil Wasser und 2 Teilen Kalihydrat, zu verseifen, so führt man das lieber im Einschlufsrohr etwa bei 100° aus.

Bischoff[2] löste behufs Verseifung 500 g Kali in 200 ccm Wasser in einer geräumigen Schale und gofs sodann 400 g Äthylacetbernsteinsäureester in kleinen Portionen hinzu. Die Temperatur hielt sich zwischen 120 und 126°. Der abgespaltene Alkohol verdampfte und als die letzte Portion eingegossen war (nach 15 Minuten), war die Verseifung beendigt. Nun ward

---

[1] *B.* 14. 1743. — [2] *B.* 24. 2015.

ach Zugabe von Wasser mit verdünnter Salpetersäure anz schwach angesäuert und die Flüssigkeit mit einer 30 g Bleinitrat enthaltenden Lösung ausgefällt. Der bfiltrierte und abgepreſste Niederschlag wurde noch 'eucht genau mit Schwefelsäure wieder zerlegt, und das Filtrat vom Bleisulfat hinterlieſs nach dem Eindampfen 50 % der Theorie an Äthylbernsteinsäure.

Nach BAEYER[1] verseift man den Indoxylsäureester am zweckmäſsigsten so, daſs man ihn in geschmolzenes Ätznatron von ca. 180° einträgt. Säuren scheiden aus dem so erhaltenen gelben Salz die Indoxylsäure als einen fast weiſsen, in Wasser schwer löslichen Niederschlag aus.

Sehr komplexe Säuren lassen sich manchmal nur durch Alkali von bestimmter Konzentration unzersetzt aus ihren Estern gewinnen. So bekam GUTHZEIT[2] beim Verseifen des Äthantetrakarbonsäuremethylesters nur Äthenyltricarbonsäure, während BUCHNER,[3] als er 1 g Ester mit 4,5 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1.2) 1½ Stunden kochte, dann neutralisierte, eindampfte, ansäuerte und ausätherte, die freie Äthantetrakarbonsäure krystallisiert erhielt.

Als Beispiel für eine Verseifung in der Kälte sei angeführt, daſs KNORR 4 Teile Diacetbernsteinsäureester nit 5 Theilen Natronlauge von 25% Gehalt an NaOH lurch 8tägiges Stehen in der Kälte in Säure und Alkohol erlegte.

Bei solch komplexen Säuren kann die Stärke der verendeten Lauge auch in der Kälte von gröſstem Einflusse ein, denn als KNORR[4] denselben Ester in etwas mehr als er berechneten Menge 3%iger Natronlauge löste und die Lösung einige Tage sich selbst überlieſs, zerfiel er in Alkohol, Kohlensäure und Acetonylaceton

$$C_{12}H_{18}O_6 + 2H_2O = 2C_2H_6O + 2CO_2 + C_6H_{10}O_2.$$

PAAL erhielt die Acetophenonacetylessigsäure aus ihrem Ester, indem er diesen mit 2%iger Kalilauge einige

[1] *B.* 14. 1743. — [2] *Ann.* 214. 72. — [3] *B.* 25. 1158.
[4] *B.* 22. 169.

Stunden stehen liefs, und hierauf die entstandene Lösung in verdünnte Schwefelsäure filtrierte.

Ebenfalls nicht immer wird diese Art der Säureabscheidung oder auch das Ausschütteln der sauren Lösung bei denjenigen auf dem Wege der Kondensation aus Acetessigester, Malonsäureester etc. erhaltenen hochmolekularen Säureestern angebracht sein. So teilt CONRAD[1] mit, dafs die Darstellung der freien Säuren aus den Alkylmalonsäureestern erfahrungsgemäfs am besten auf die Weise geschieht, dafs man die verseifte Masse mit Essigsäure oder Salzsäure neutralisiert und alsdann durch Zusatz von Chlorcalciumlösung die Säure in Form ihres Calciumsalzes abscheidet. Aus dem ausgewaschenen meist krystallinischen Salz wird am besten durch Zusatz der auf das Calcium berechneten Menge Oxalsäurelösung die Säure frei gemacht. Filtriert man, nachdem man vorher längere Zeit gekocht hat, vom unlöslichen Calciumoxalat ab, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene ein und zieht den Rückstand behufs Trennung etwa noch vorhandener Oxalsäure mit Äther aus, so erhält man die betreffende Säure als weifse krystallinische Masse, die man durch Umkrystallisieren auf einen konstanten Schmelzpunkt bringt.

Verseift man durch Kochen mit **alkoholischer Lauge**, was häufig der Fall sein wird, so kann man den Überschufs des Alkalis grofsenteils durch eingeleitete Kohlensäure als Karbonat abscheiden.

PAAL und HOFFMANN[2] fanden bei ihren Versuchen, den Ester der Isoamylmalonsäure $C_5H_{11}.CH.(COOH)_2$ zu zerlegen, dafs alkoholische Kalilauge dies nur unvollkommen thut, während mehrstündiges Kochen mit konzentrierter wässeriger Lauge dies völlig bewirkt, eine höchst selten gemachte Beobachtung.

Verfasser verseift jetzt nach zahlreichen Versuchen Rinderfett folgender Art: 1250 g von ihm werden auf dem Wasserbade geschmolzen und in 1,5 l 96%igen Alkohol,

---

[1] *Ann.* 204. 132. — [2] *B.* 23. 1497.

der sich in einem ca. 6 l fassenden auf einem Strohkranz stehenden Kolben befindet, und ebenfalls vorher auf dem Wasserbade erhitzt war, gegossen. Inzwischen werden 400 g Kalihydrat in Stangen mit etwas Wasser übergossen, welche sich in ihm unter starker Wärmeentwickelung lösen. Diese heiſse Lösung wird wegen der sehr heftigen Reaktion allmählich zur Fettlösung gegeben, und ist die letzte Portion zugesetzt und wiederum gut umgeschüttelt, so ist auch die Verseifung ohne äuſsere Wärmezufuhr vollendet, wie die Wasserlöslichkeit des Kolbeninhalts beweist.

Kossel und Obermüller[1] haben im **Natriumäthylat** ein ausgezeichnetes Mittel für die Verseifung, hauptsächlich von Fetten, schon in der Kälte gefunden. In einem Patent[2] beschreiben sie ihre Methode folgender Art: Die Verseifung findet bei gewöhnlicher Temperatur schnell und vollständig statt, wenn man eine Lösung von Fett, Wollfett, Walrat, chinesischem Wachs oder anderen Fettsäureestern in Benzol, Petroläther, oder Äther mit Natriumalkoholat versetzt, oder zu einer Lösung der Ester in den genannten Lösungsmitteln Alkohol hinzufügt, und dann metallisches Natrium einträgt. Es scheidet sich hierbei im Verlaufe weniger Minuten ein leicht filtrierbarer Niederschlag ab, welcher die Seifen enthält; beim Arbeiten mit metallischem Natrium überzieht er das letztere und muſs von Zeit zu Zeit durch Schütteln, wobei er nicht leicht abfällt, entfernt werden. Während 1 kg Wollfett sonst z. B. nur durch 20stündiges Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift werden kann, erfordert es nach diesem Verfahren nur 50—60 g Natrium, kaum mehr als die theoretische Menge, und ist die Zerlegung schon beim Stehen in der Kälte in 24 Stunden vollendet. Im Filtrat von der Seife hat man in diesem Falle das Cholesterin und Isocholesterin.

Als sie[3] Salol (Salicylsäurephenylester) auf diese Art verseiften, bekamen sie Salicylsäureäthylester und Phenol;

---

[1] *Z.* 14. 599. — [2] *D. R.-P.* 55057. — *B.* 24. *R.* 319.
[3] *Z.* 15. 422.

ersterer mußte weiter durch Natronlauge zerlegt werden. Die Verwendung von Natriumamylalkoholat führte zum Salicylsäureamylester. Die Methode ist also nur speziell für Fette geeignet.

Nach OBERMÜLLER[1] erfolgt die Umsetzung bei dem Verfahren so, daß fettsaures Glycerin + Natriumalkoholat, Glycerinnatrium + Fettsäureäthylester liefern. Das Glycerinnatrium zerfällt nun sofort durch Wasser, welches dem nicht völlig entwässerten absoluten Alkohol entstammt, wieder in Glycerin und Natriumhydroxyd, welches letztere jetzt nicht mehr auf Fett sondern Fettsäureäthylester einzuwirken hat, die es leicht zerlegt.

Fette zerfallen bekanntlich auch, wenn man sie mit Bleioxyd und Wasser kocht, in fettsaures Blei und Glycerin, und führen die so erhaltenen Bleisalze den Namen Bleipflaster.

HANZTSCH[2] erhielt, als er das salzsaure Salz des Ammoniumhydrats des Nikotinsäureesters mit Silberoxyd behandelte, sogleich die freie Säure

$$C_5 < \begin{matrix} COOH \\ H_4 \end{matrix} N < \begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix},$$

wonach Silberoxyd ebenfalls verseifend zu wirken vermag.

So wie durch Alkalien vermag man Ester auch durch Säuren, Schwefelsäure, Salzsäure zu spalten, was sehr auffällig erscheint, da es ja eine Gewinnungsmethode von Estern ist, Säure und Alkohol bei Gegenwart einer anorganischen Säure aufeinander wirken zu lassen. Die erste derartige Beobachtung hat LAUTEMANN[3] gemacht. Als er Jodwasserstoffsäure in Gaultheriaöl (Salicylsäuremethylester) leitete, schied sich Salicylsäure aus und bildete sich andererseits Jodmethyl

$$HO.C_6H_4.COOCH_3 + HJ = HO.C_6H_4.COOH + JCH_3.$$

GAL[4] teilte dann mit, daß Ester, wenn sie mit Bromwasserstoffsäure behandelt werden, ganz allgemein in

[1] *Z.* 16. 156. — [2] *B.* 19. 32. — [3] *Ann.* 125. 13.
[4] *Cr.* 59. 1049.

Säure und Bromalkyl zerfallen, Ameisensäuremethylester hierbei also Ameisensäure und Brommethyl liefert.

AUWERS und MEYER[1] gaben je 30 g eines Gemisches von isomerem Tetramethylbernsteinsäureester und Trimethylglutarsäureester, die sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen lassen, mit dem gleichen Volum wässeriger Bromwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 zusammen und erhitzten etwa 10 Stunden im Einschlufsrohr auf 100°. Die Verseifung blieb eine unvollständige, erwies sich aber hinsichtlich der Trennung der isomeren Säuren immerhin vorteilhafter als die mittelst alkoholischen Kalis.

SAPPER[2] hat gefunden, dafs die Chlorwasserstoffsäure die für diesen Zweck am wenigsten geeignete von den dreien ist, was sehr wohl damit im Einklang steht, dafs sie die für Gewinnung von Estern von ihnen am brauchbarsten ist. (Fluorwasserstoff wirkt allerdings noch weniger.)

Die geeignetste Form der Verseifung mit diesen Säuren ist wohl meistens die, dafs man Eisessig bei 0° mit Bromwasserstoff sättigt und den Ester damit einige Zeit stehen läfst.

Die Verseifung des Acetylparaamidotriphenylkarbinols behufs Abspaltung der Acetylgruppe führt man nach BAEYER[3] am vorteilhaftesten so aus, dafs man den in Eisessig gelösten Körper in heifse verdünnte Schwefelsäure allmählich einträgt, bis zum Eintritt völliger Lösung kocht, und die Base schliefslich mit Ammoniak fällt.

PAAL und BODEWIG[4] fanden in der Schwefelsäure auch das geeignetste Mittel zur Abspaltung der Benzoylgruppe, und kochten zur Gewinnung von Orthonitrobenzylalkohol das durch Einwirkung von Natriumbenzoat (1½—2 T.) auf Nitrobenzylchlorid (1 T.) erhaltene Nitrobenzylbenzoat mit 50%iger Schwefelsäure 3—4 Stunden am Rückflufskühler.

Mit einem Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure verseiften MACKENZIE und PERKIN[5] auch den Hexa-

---

[1] *B.* 23. 298. — [2] *Ann.* 211. 179. — [3] *B.* 23. 1625.
[4] *B.* 25. 2963. — [5] *B.* 25. *R.* 373.

methylentetrakarbonsäureester und kamen zur entsprechenden Säure. Ähnliche Säureester verseiften BISCHOFF und MINTZ[1] mit Schwefelsäure allein. 2 Teile von diesen wurden mit 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure, die mit 1 Teil Wasser verdünnt war, im Rundkolben am Rückflufskühler so lange auf 150—170° erhitzt, bis eine Probe der Reaktionsmasse in Alkali ohne Rückstand löslich war, was meist nur kurze Zeit erforderte; aber mit ihrer Art der Verseifung waren stets Nebenreaktionen verbunden.

Nach STEIN[2] werden Fettkörper und Öle, welche in Autoklaven mit einer 2,5—3%igen Lösung von schwefliger Säure oder Bisulfiten bei einer Temperatur von 170—180°, wobei der Druck bis auf 18 Atmosphären steigt, behandelt werden, im Laufe von 9 Stunden völlig in Fettsäure und Glycerin zerlegt.

SCHMIEDEBERG[3] teilt mit, dafs die Verseifung der Chondroitinschwefelsäure am besten mit 3%iger Salpetersäure bewirkt wird, weil Schwefelsäure und Salzsäure zur Bildung brauner, kaum entfernbarer Nebenprodukte Veranlassung geben.

Wie HARTMANN und GATTERMANN[4] gefunden haben, verseift das **Aluminiumchlorid** Phenolester und Derivate derselben, sowie Säureester mit grofser Leichtigkeit. Diese Methode bietet aufser ihrer Bequemlichkeit gegenüber der Verseifung mit Jodwasserstoff vor allem noch den Vorteil, dafs ihr auch Körper wie Nitrophenolester, Ketonderivate von Phenolestern u. s. w., welche infolge der reduzierenden Eigenschaften der Jodwasserstoffsäure durch diese nicht in die freien Oxyderivate übergeführt werden können, zugänglich sind.

Werden Ester sehr energisch verseift, so verwendet man als Verdünnungsmittel Schwefelkohlenstoff. Versetzt man z. B. eine Lösung von 10 g Orthonitroanisol in dem doppelten Volum Schwefelkohlenstoff mit 10 g Aluminium-

---

[1] *B.* 23. 650. — [2] *D. R.-P.* 61329. — [3] *A. Pth.* 28. 380.
[4] *B.* 25. 3531.

chlorid, so gerät infolge der eintretenden Reaktion der Schwefelkohlenstoff ins Sieden. Nach halbstündigem Erhitzen am Rückflufskühler erhält man 2 Schichten, deren obere aus Schwefelkohlenstoff und deren untere aus dem Aluminiumsalz des Nitrophenols besteht. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs wird der Rückstand mit Wasser zersetzt, mit Salzsäure angesäuert, und das Nitrophenol mit Wasserdampf in einer Ausbeute von 90% der Theorie übergetrieben

$$3C_6H_4<^{NO_2}_{O.CH_3} + AlCl_3 = \left(C_6H_4<^{NO_2}_{O}\right)_3Al + 3CH_3Cl.$$

Während die Ester der tertiären Alkohole bekanntlich schon, wenn man sie im Einschlufsrohr längere Zeit über ihren Siedepunkt erhitzt, in Säure und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfallen, kommen andererseits auch Ester vor, die sich überhaupt nicht verseifen lassen. So fanden Friedländer und Mähly,[1] dafs eine Verseifung des Dinitrozimmtsäureesters

$$C_6H_4<^{CH:C(NO_2)CO_2C_2H_5}_{NO_2}$$

durch Einwirkung von Alkalien oder Säuren nicht gelingt; erstere zersetzen ihn unter Braunfärbung, letztere spalten ihn glatt in Paranitrobenzaldehyd und Hydroxylamin.

Dafs Ammoniak die angeführten Alkalien bei der Verseifung nicht zu vertreten vermag, hat Liebig[2] zuerst festgestellt. Es bilden sich dabei Amide, z. B.

$$\underset{\text{Essigsäureäthylester}}{CH_3.COOC_2H_5} + NH_3 = \underset{\text{Acetamid}}{CH_3.CONH_2} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O}.$$

---

[1] *B.* 16. 850. — [2] *Ann.* 9. 130.

Einiges über Elementaranalyse,
sowie Erkennung und Bestimmung des Stickstoffs, der Halogene und des Schwefels in organischen Körpern.

Das allgemeine Verfahren bei Ausführung von Elementaranalysen soll als bekannt vorausgesetzt werden. Ob es besser ist, im Bajonettrohre oder im offenen Glasrohre zu verbrennen, Sauerstoffgas von Anfang an oder erst gegen Ende der Analyse durchzuleiten, sind immer noch offene Fragen. Sicher ist, daſs man mit beiden Methoden, schneller wohl mit der zweiten, zum selben Ziele gelangt, und daſs die Vorteile der einen so wenig im ganzen die der anderen überwiegen, daſs die eine Aussicht hätte, die andere völlig zu verdrängen. Zuerst hat Lavoisier 1781 die Zusammensetzung organischer Körper durch Verbrennen mittelst Sauerstoffs zu bestimmen gesucht.

Auch Kupferoxyd für metalloidfreie Substanzen und Bleichromat für Verbindungen mit Gehalt an diesen sind bisher nicht durch Platin,[1] Manganoxyd[2] u. s. w. so wenig, wie das Glasrohr durch die Platinröhre zu verdrängen gewesen. Die Verwendung des Kupferoxydes rührt von Gay-Lussac her, der es 1815 zuerst benutzte. Dabei sind die hygroskopischen Eigenschaften des Kupferoxyds ziemlich bedeutend, so daſs man gut thut, es womöglich warm in die Röhren zu füllen, und das chromsaure Bleioxyd, dessen wasseranziehende Kraft auſserdem nicht geringer[3] ist, hält nach Ritthausen[4] beim Ausglühen an der Luft Kohlenstoff zurück, der nur durch Ausglühen im Sauerstoffstrom verbrannt werden kann. Liebig[5] hatte zuerst eine Mischung von chromsaurem Blei und chromsaurem Kalium empfohlen. Es ist übrigens eine bekannte Erfahrung, daſs die Elementaranalysen sehr halogenreicher Substanzen für den Kohlenstoff zu hohe Resultate[6] zu geben pflegen.

---

[1] *B.* 9. 1377. — [2] *B.* 21. 3173. — [3] *J. pr. Ch.* 81. 184.
[4] *J. pr. Ch.* 133. 141. — [5] *Anleitg. zur Anal. organ. Körper* Seite 32.
[6] *M. Ch.* 1881. 111.

Zur besseren Bindung der Halogene schiebt man leshalb eine Silberspirale vorn ins Rohr. Bei der Ver-)rennung der Jodosobenzoësäure[1] erwies sich sogar die Vorlage mehrerer Silberspiralen als notwendig, da sonst, ;elbst bei Anwendung einer sehr langen Schicht von Bleichromat, freies Jod überging. Sind diese durch ifteren Gebrauch mit etwas Halogensilber bedeckt, so ;lüht man sie im Wasserstoffstrom aus. Vorgelegte Kupferspiralen erfüllen ihren Zweck weit weniger, weil, venn sie zu heifs werden, das Kupferhalogen ins Chlor-alciumrohr sublimiert.

Substanzen, welche leicht Kohlenoxyd ausgeben, nüssen mit sehr langer Kupferoxydschicht verbrannt verden, sonst fallen die Resultate bis 3% zu niedrig[2] aus.

Das Trocknen der Substanzen für die Elementar-nalyse nimmt man noch immer am besten in der LIEBIGschen Trockenröhre nach ANSCHÜTZ und KÉKULÉ o vor,[3] dafs man diese in einem Luftbade bei geeigneter Temperatur unter Überleiten eines Luft- oder indifferenten Gasstromes resp. im luftleeren Raume bis zur Gewichts-konstanz trocknet.

Sollte ein Körper hierbei Salzsäure oder Ammoniak verlieren, so fängt man diese in titrierten Lösungen auf, oder bestimmt sie gewichtsanalytisch.

Bei den Verbrennungen organischer Körper erhält man, wie LIEBIG[4] sich ausspricht, auch bei wasserstoff-freien Körpern stets eine gewisse Menge Wasser, und es st ganz aufserordentlich schwierig und noch keinem ge-ungen, eine solche Verbrennung zu machen und das Wasser dabei gänzlich auszuschliefsen. Das Chlorcalcium-ohr zur Wägung des bei der Analyse sich bildenden Wassers hat BERZELIUS 1814 zuerst verwendet.

LIEBEN[5] weist darauf hin, dafs, wenn man zur Ver-bindung des Verbrennungsrohres mit dem Trockenapparat für Luft und Sauerstoff lange Kautschukröhren anwendet, die Wirkung in vielen Fällen ungefähr dieselbe ist, wie

[1] *B*. 25. 2632. — [2] *Ann*. 242. 27 und *B*. 25. 408.
[3] *Ann*. 228. 303. — [4] *Ann*. 95. 259. — [5] *Ann*. 187. 143.

wenn man das vorher sorgfältig getrocknete Gas durch Wasser leiten würde. Er benutzt deshalb entweder Glas- oder dünne Bleiröhren. Man sehe auch wegen des Gegenstandes die neueren Arbeiten von BERTHELOT[1] über Spuren von Feuchtigkeit in Gasen ein.

Hat man gepulverte Verbindungen mit Kupferoxyd oder Bleichromat für die Analyse zu mischen, so nimmt man das Schütteln nach THÖRNER in einem besonderen Rohre vor. Dasselbe ist 12—15 cm lang, 10—11 mm weit, unten rund zugeschmolzen und oben stark verengt, daſs es bequem in eine Verbrennungsröhre eingeführt werden kann. Die fein gepulverte Substanz wird in einem Glasrohre abgewogen, welches sich leicht in das Mischrohr einschieben läſst. In letzteres wird zunächst eine einige Centimeter hohe Schicht von frisch ausgeglühtem, über Schwefelsäure erkaltetem Kupferoxyd oder Bleichromat gebracht, die Substanz aufgeschüttet, das Rohr mit einem glatten Kork verschlossen und nun kräftig geschüttelt. Der Inhalt des Rohres wird hierauf in die Verbrennungsröhre, welche bereits etwas Kupferoxyd oder Bleichromat enthält, ausgeleert, und dasselbe noch einigemale unter Schütteln nachgespült.

Die Notwendigkeit der Vorlage von Kupfer zur Zerlegung etwaigen Stickoxydes ist neuerdings von KLINGEMANN[2] wieder ausführlich dargelegt worden, der direkt die Menge des gebildeten Stickoxydes bestimmt und bei dem Azin $C_{28}H_{16}N_2$ bis zu 8,40% der angewandten Substanzmenge gefunden hat.

Kupferspiralen sind hierfür den Silberspiralen vorzuziehen. Bemerken doch ZINCKE und KEGEL[3] speziell, daſs beim Verbrennen von Dichlormalonsäureamid die vorgelegte Silberspirale nicht genügte, um alle Untersalpetrigsäure zu zersetzen, und infolgedessen der Kohlenstoffgehalt zu hoch befunden wurde.

Als SCHULZE und STEIGER[4] bei der Verbrennung von salpetersaurem Arginin $C_6H_{14}N_4O_2 . HNO_3 + {}^1/_2H_2O$ trotz der Vorlage von metallischem Kupfer den Kohlenstoff-

---

[1] *Cr.* 110. 684. — [2] *B.* 22. 3064. — [3] *B.* 23. 246. — [4] *Z.* 11. 49.

gehalt etwas zu hoch, den Stickstoffgehalt aber etwas zu niedrig fanden, legten sie, um zu prüfen, ob etwa Stickoxyd aus dem Verbrennungsrohre austrete, bei einer Wiederholung der Verbrennung, unter Verzicht auf die Kohlenstoffbestimmung, an Stelle des Kaliapparates einen mit Eisenvitriollösung beschicken Kugelapparat vor, sie konnten aber eine Farbenveränderung der Lösung, welche Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes doch hervorrufen müssen, nicht bemerken. Dagegen zeigte das in der Kugel des Chlorcalciumrohres kondensierte Wasser ziemlich stark saure Reaktion, was vielleicht auf einen sehr geringen Salpetersäuregehalt desselben hindeutete.

Nach Schwarz[1] ist es zweckmäfsig mit Wasserstoff reduzierte Kupferspiralen so lange schwach anzuwärmen, bis sie etwas anlaufen, wodurch sie den adhärierenden Wasserstoff verlieren. Noch besser ist es aber jedenfalls, die Spiralen im Kohlenoxydgasstrom zu reduzieren. Diesen stellt man, für den Zweck gemischt mit der nicht hinderlichen Kohlensäure, durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure mit Oxalsäure dar.

Hat man Salze mit anorganischer Base zu verbrennen, so kann diese Kohlenstoff und Kohlensäure zurückhalten. Zur Vermeidung dieses Übelstandes giebt man für gewöhnlich in das Schiffchen Kaliumbichromat, welches beim schliefslichen Erhitzen desselben die Kohle verbrennen hilft und die Kohlensäure aus den Alkalien austreibt.

Nach Schwarz und Pastrovich[2] stellt man durch Fällen von reinem neutralen Kaliumchromat mit Quecksilberoxydulnitrat Quecksilberchromat dar, welches nach dem nötigen Auswaschen und schliefslichem Glühen im Porzellantiegel sehr fein verteiltes reines Chromoxyd zurückläfst, und mit einem Überschufs von diesem wird die organische Substanz vermischt.

Sollten Körper so schwer verbrennliche Kohle hinterlassen, dafs deren Verbrennung selbst im Sauerstoffstrome

---

[1] *B.* 13. 559. — [2] *B.* 13. 1641.

nicht vollständig gelingt, so gelangt man nach DEMEL[1] zum Ziele, wenn man die Substanz im Schiffchen mit der 3—4fachen Gewichtsmenge an vorher ausgeglühtem Platinschwamm oder Platinmohr überdeckt hatte.

Hat man explosive Körper zu verbrennen, so mufs man sie mit so viel Kupferoxyd etc. zu mischen suchen, dafs die explosive Kraft dadurch bis zur Unschädlichkeit herabgedrückt wird.

Wenn auch die Resultate der Elementaranalyse, die seit 1830 in chemischer Beziehung keine Fortschritte mehr gemacht hat, vollkommen sichere sind, so geht doch selbst bei ihrer Durchführung durch den Geübten so viel Zeit in Ausübung einer schliefslich für ihn rein banausischen Thätigkeit verloren, dafs es sehr wünschenswert erscheint, wenn eine sichere, allgemein verwendbare Methode, welche nach Art der KJELDAHLschen Stickstoffbestimmung die analytische Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff auf nassem Wege in einem nicht eine ununterbrochene Aufmerksamkeit erfordernden Apparate ermöglichte, gefunden würde.

Vielleicht dürfen wir hoffen, dafs die Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, welche zum Ersatz der komplizierten Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen durch Messung von Gefrierpunktserniedrigungen oder Erhöhung von Siedepunkten führten, auch die Ausarbeitung eines bequemen Verfahrens für Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen, oder doch wenigstens für die ersteren, — etwa mit Hülfe von komprimiertem Sauerstoff —, bringen werden.

Schon BRUNNER[2] beschrieb eine Methode, nach welcher es ihm gelang, durch eine Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure den Kohlenstoffgehalt organischer Körper auf nassem Wege als Kohlensäure zu bestimmen, und in dem neuerdings von MESSINGER[3] wieder ausgebildeten Verfahren besitzen wir jedenfalls eine Methode, deren weitere Vervollkommnung Kohlenstoffbestimmungen

[1] *B.* 15. 605. — [2] *Pogg. Ann.* 95. 379 (1855). — [3] *B.* 21. 2910.

aller Art auf diesem Wege ermöglichen wird. Es soll deshalb hier als Beispiel eines solchen wiedergegeben werden.[1]

Im beifolgenden, von CLASSEN[2] herrührenden Apparate wird die organische Substanz mit Chromsäure und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und die gebildete Kohlensäure mit Hülfe eines langsamen Luftstromes in einen gewogenen Kaliapparat geleitet. Um die Zersetzung in einem möglichst kleinen Kölbchen bewirken zu können, ist das Rohr, durch welches man Luft einführt, an die Trichterröhre angeschmolzen.

Da die Kohlensäureentwickelung manchmal rasch vor sich geht, ist es nötig, den Kaliapparat mit einer gewogenen Natronkalkröhre zu verbinden.

Zur Aufnahme und Analyse von Flüssigkeiten dienen kleine Glaskugeln, wie solche zur Elementaranalyse Anwendung finden.

Fig. 41.

Zur Ausführung der Analyse bringt man in den Kolben 5 bis 6 g Chromsäure (gepulvertes saures chromsaures Kalium leistet dieselben Dienste) und hierauf das Röhrchen mit der abgewogenen Substanz (0,15—0,35 g). Bei der Befestigung des Kolbens an den Kühler muſs man mit Vorsicht zu Werke gehen, damit die Substanz mit der Chromsäure nicht in Berührung kommt. Bei Anwendung von saurem Kaliumchromat ist diese Vorsicht überflüssig. Zur Entfernung der im Apparate vorhandenen Kohlensäure leitet man nun Luft, die vorher durch Natronlauge und eine Natronkalkröhre gegangen, im langsamen Strome ein; während dieser Zeit kann die Wägung

---

[1] *Anmerkung.* Inzwischen hat MESSINGER (*B.* 23. 2756) einen verbesserten Apparat für seine Methode beschrieben, bei dem aber die bestehende Einfachheit des ursprünglichen nicht mehr voll zum Ausdruck kommt. Dieser liefert nämlich bei manchen Substanzen konstant 0,8 bis 1% Kohlenstoff zu wenig, ist also nicht in allen Fällen verwendbar, worauf hiermit ganz speziell aufmerksam gemacht sei.

[2] *Quantit. Analyse,* III. Auflage, Seite 239.

des Kaliapparates und der Natronkalkröhre vorgenommen werden. Die gewogenen Apparate werden mit der mit Glasperlen gefüllten Trockenröhre verbunden. An die Natronkalkröhre bringt man noch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr an, das das Zurücksteigen von feuchter Luft verhindert. Ist in dieser Weise alles zur Oxydation vorbereitet, so läſst man durch die Trichterröhre 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure einflieſsen, während welcher Zeit man den Luftstrom unterbricht. Von jetzt ab muſs für eine starke Kühlung gesorgt werden.

Zur Analyse flüssiger Verbindungen muſs das Kügelchen mit Hülfe des Trichterrohres zersprengt werden.

Das Kölbchen wird jetzt mit einer ganz kleinen Flamme, die das untergelegte Asbestpapier kaum berührt, erwärmt. Nach einigen Minuten tritt eine langsame Kohlensäureentwickelung ein, die an der Oberfläche des Oxydationsgemisches wahrnehmbar ist. In diesem Augenblicke muſs die Flamme ganz entfernt werden, und erst dann, wenn die Kohlensäureentwickelung beinahe zu Ende ist, wird bis zum Schlusse der Operation eine weitere Erwärmung vorgenommen. Die Verbrennung bedarf somit fast keiner Aufsicht. Nach 2 Stunden ist die Substanz vollkommen zersetzt, und zur Entfernung des Sauerstoffes aus dem Apparate wird noch eine halbe Stunde Luft durchgeleitet.

Die Methode führt also in vielen Fällen — ausgeschlossen sind leicht sublimierbare Substanzen — zu brauchbaren Resultaten, nur darf keine Überhitzung stattfinden, sonst tritt eine stürmische Reaktion ein, nebelförmige Dämpfe streichen durch den Apparat und geben ein Plus im Kaliapparate.

Enthält die Substanz Halogene, so muſs hinter dem Kühlapparate eine kleine Drechselsche Waschflasche von etwa 100 ccm Inhalt mit 40 ccm konzentrierter Jodkaliumlösung und eine kleine, mit Glaswolle gefüllte U-Röhre eingeschaltet werden. Die eine Häfte der Glaswolle wird mit Silbernitratlösung, die andere, der Trockenröhre zugewandte Hälfte, mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet.

Schwefel, Phosphor und Arsen werden in Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure verwandelt. Die Halogene entweichen als solche.

Nach CROSS und BEVAN[1] soll man die bei der Zersetzung der organischen Substanz unter der Einwirkung der Chromsäure und Schwefelsäure auftretende Kohlensäure nicht wägen, sondern über Quecksilber auffangen und messen. Nach ihren Erfahrungen tritt nämlich neben Kohlensäure stets Kohlenoxyd, und zwar im Beginn der Reaktion mehr als gegen Ende, auf. Sauerstoff wird bei der Zersetzung nicht frei, wenn das Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure nicht über 100° erhitzt wird. Wie die mitgeteilten Beleganalysen zeigen, sind die Resultate gut, wenn man als Korrektur für die von der Schwefelsäure absorbierte Kohlensäure zu dem direkt berechneten Prozentwerte Kohlenstoff das Produkt aus diesem Werte und der Konstanten 0.016 addiert, also z. B. $C = 43.55 + 43.55 \times 0.016 = 44.25\%$.[2]

Stickstoff.

Den Stickstoff weist man qualitativ so nach, daſs man die zu untersuchende Substanz mit Natronkalk im

[1] *B.* 22. *R.* 135.

[2] *Anmerkung.* Unter völligem Verzicht auf die Berücksichtigung irgend welcher Arbeiten auf diesem Gebiete (!) hat neuerdings OKADA herausgefunden und schleunigst bekannt gegeben, daſs, wenn man organische Substanzen, deren Zusammensetzung von hygienischem und physiologischem Interesse ist (Fleisch, Milch, Harnsäure, Salicylsäure etc.) mit schwach rauchender Schwefelsäure und Zusätzen, wie Quecksilber, nach Art der KJELDAHLschen Methode behandelt, deren Kohlenstoffgehalt quantitativ in Kohlensäure, die er nicht im Kaliapparat wägt, sondern in titriertem Barytwasser auffängt, übergeht (!). Die sich natürlich gleichzeitig entwickelnde schweflige Säure zeigt bei diesem Verfahren die liebenswürdige Eigenschaft, beim Durchleiten der Gase durch eine mehrere Centimeter hohe Schicht einer gesättigten Kaliumpermanganatlösung sich, aus dem Gasgemisch heraus, quantitativ von dieser absorbieren zu lassen; die An- oder Abwesenheit von Kohlenoxydgas, sowie andere Kleinigkeiten sind nicht erst besonders konstatiert worden. Zum Schluſs teilt OKADA mit, daſs sich diese seine Methode wahrscheinlich auch zu einer Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen wird verwenden lassen. Alles Nähere kann man im *Archiv für Hygiene* XIV, 4, Seite 364—373, lesen.

Röhrchen erhitzt und auf das Auftreten von Ammoniakdämpfen achtet.

Viel empfindlicher ist die von LASSAIGNE[1] herrührende Methode. Man erhitzt nach ihm die fragliche Verbindung mit Kalium (an dessen Stelle jetzt meist Natrium genommen wird) in einem Glasröhrchen zum Glühen, übergiefst den Rückstand mit Wasser (Vorsicht!) und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von Eisenvitriol in Eisenchlorid und dann mit Salzsäure. Zeigt sich ein blauer Niederschlag, so war Stickstoff vorhanden. Der blaue Niederschlag rührt natürlich davon her, dafs der Stickstoff mit dem Natrium in Gegenwart von Kohlenstoff zu Cyannatrium zusammentritt, das in der alkalischen Lösung mit den Eisensalzen sich zu Ferrocyannatrium umsetzt, worauf nach dem Ansäuern der Lösung das überschüssig vorhandene Eisen mit diesem Berlinerblau liefert. Abwesenheit von Ammoniak und salpetersauren Salzen ist natürlich Bedingung.

JACOBSEN[2] hat dann zuerst darauf aufmerksam gemacht, dafs diese altbewährte Methode manchmal versagt, nämlich dann, wenn organische Körper neben dem Stickstoff Schwefel enthalten. Anstatt der Cyanverbindung entsteht in dem Falle die Rhodanverbindung des Alkalimetalles z. B. bei den Amiden der Sulfosäuren, Sulfoharnstoff u. s. w. In einzelnen Fällen liefern solche Körper beim Erhitzen für sich eine so stickstoffreiche und schwefelarme Kohle, dafs mit dieser der Nachweis gelingt, aber sicher zum Ziel führt folgende von ihm angegebene Abänderung, die auf teilweiser Überführung des Rhodankaliums durch Eisen in Cyankalium beruht:

Ein Körnchen der Substanz wird mit mindestens dem 4—5fachen Volumen Eisenpulver gemischt und dieses Gemisch ganz wie nach LASSAIGNE mit Kalium oder Natrium zusammengeschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser übergossen, die Lösung nach einigen Minuten abfiltriert, mit wenigen Tropfen Salzsäure übersättigt und mit einer verdünnten Eisenchlorid-

---

[1] *Ann.* 48. 367. — [2] *B.* 12. 2317.

lösung versetzt. Natürlich darf ein Gemenge des anzuwendenden Eisenpulvers mit einer stickstofffreien organischen Substanz, z. B. Zucker, bei dieser Prüfung keine Blau- oder Grünfärbung erkennen lassen.

Nach GRÄBE[1] gelingt der Stickstoffnachweis neben dem Schwefel auch dann, wenn man, entgegen dem sonstigen Gebrauche, sehr viel Kalium anwendet; dessen Überschufs vertritt dann wohl die Rolle des Eisens in der JACOBSENschen Modifikation der Methode. Dagegen kann man in den Diazoverbindungen den Stickstoff so überhaupt fast nie nachweisen, weil er früher entweicht, als die Einwirkung auf das Alkalimetall stattfindet.

Quantitativ bestimmt man jetzt den Stickstoff entweder nach DUMAS oder nach KJELDAHL.

Die Ausführung der DUMASschen Methode im allgemeinen soll als bekannt vorausgesetzt werden. Die zum Auffangen des Stickstoffes vorgeschlagenen Apparate hat ILINSKI[2] zusammengestellt. Am einfachsten ist es wohl, sich eines graduierten Rohres, das einen gut schliefsenden Hahn trägt, zu bedienen, und die Kalilauge durch Ansaugen bis an diesen Hahn in die Höhe zu bringen. Nachdem man sich überzeugt, dafs alle Luft ausgetrieben, saugt man nochmals und beginnt mit dem Verbrennen der Substanz.

Um nicht etwa Kalilauge (Natronlauge ist unbrauchbar), die man durch Auflösen von 1 Teil Ätzkali in 2 Teilen Wasser darzustellen hat, in den Mund zu bekommen, ist jenseits des Hahnes eine kugelförmige Erweiterung an das Rohr angeblasen.

Zur Entwickelung der Kohlensäure im Rohre dient entweder fein gestofsener Magnesit oder nach ILINSKI Mangankarbonat, welches sehr wenig hygroskopisch ist, einen sehr regelmäfsigen Kohlensäurestrom giebt und das Fortschreiten der Zersetzung durch Braunfärbung erkennen läfst.

Schwer verbrennlichen Substanzen mischt man aufser Kupferoxyd ein wenig Quecksilberoxyd bei, natürlich

---

[1] *B.* 17. 1178. — [2] *B.* 17. 1347.

nicht mehr, als dafs man sicher sein kann, dafs der frei werdende Sauerstoff auch vollständig von der Kupferspirale absorbiert wird.

Wenn stickstoffhaltige Körper durch schwach erwärmte Kohlensäure zersetzt oder in beträchtlicher Weise verflüchtigt werden, kann man die Kohlensäure nicht aus Magnesit etc. entwickeln, sondern entnimmt sie einem Kohlensäureapparate und leitet das Gas in raschem Strome, aber nicht zu lange Zeit, durch die hinten zu einer Kapillare ausgezogene Verbrennungsröhre.

Fischer[1] mischte z. B. phenylkarbazinsaures Phenylhydrazin sorgfältig in einem feinen Glasröhrchen mit gepulvertem Kupferoxyd, worauf letzters mit Kupferoxyd vollständig gefüllt und in die wie gewöhnlich beschickte Verbrennungsröhre eingeführt wurde. Nachdem die Luft durch einen raschen kalten Kohlensäurestrom verdrängt war, wurde die am hinteren Ende der Röhre befindliche Kapillare abgeschmolzen, während das vordere Gasleitungsrohr unter Quecksilber tauchte, dann durch vorsichtiges Aufklopfen die in dem engen Röhrchen befindliche Substanz in die Verbrennungsröhre gebracht und nun wie gewöhnlich verbrannt.

Gehrenbeck[2] hat neuerdings eine Methode vorgeschlagen, Wasserstoff und Stickstoff zu gleicher Zeit zu bestimmen, indem die Dumassche Methode zu dem Zwecke von ihm modifiziert wird, ein Verfahren, welches von Kehrmann und Messinger[3] sehr gelobt wird.

Nach O'Sullivan[4] sollen bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas 4—11% der Stickstoffs als Stickoxyd aus der Röhre entweichen.

Die Methode, auf nassem Wege den Stickstoff quantitativ zu bestimmen, verdanken wir Kjeldahl.[5] Das Prinzip der Methode ist, die betreffende Substanz einige Zeit hindurch mit einer reichlichen Menge konzentrierter Schwefelsäure bis auf eine dem Siedepunkte der Säure naheliegende Temperatur zu erhitzen, und zwar unter Zugabe die Oxy-

[1] *Ann.* 190. 124. — [2] *B.* 22. 1694. — [3] *B.* 24. 2172.
[4] *B.* 25. *R.* 804. — [5] *Z. A.* 1883. 366.

dation beschleunigender Mittel, das nunmehr vorhandene Ammoniak abzudestillieren und titrimetrisch zu bestimmen.

Über die zuzusetzenden Mittel herrscht noch keine allgemeine Übereinstimmung; das ursprünglich verwendete Kaliumpermanganat ist vom Kupfersulfat und Quecksilber[1] abgelöst worden u. s. w. Neuerdings schlägt GUNNING[2] das Kaliumsulfat vor, dessen Verwendung, sowie die des Quecksilberoxyds sehr bequem und wirksam ist, und welche beiden Verfahren hier deswegen speziell wiedergegeben werden sollen. G. verwendet ein Gemenge, welches er durch Zusammenschmelzen von 1 Teil K_2SO_4 mit 2 Teilen gewöhnlicher Schwefelsäure erhält. Die Masse ist bei Zimmertemperatur halb fest, schmilzt aber leicht und kann aus erwärmten Gefäßen bequem ausgegossen werden. 500—1000 mg des zu untersuchenden Stoffes werden in einem Kolben von ungefähr 300 ccm Inhalt — in größeren Kolben kann man aber leicht viel größere Mengen organischer Stoffe, z. B. 100 g Fleisch u. s. w. zersetzen — mit rundem Boden, kurzem Hals und möglichst kreisrunder Öffnung mit 20—30 ccm des Gemenges auf einem BUNSENschen Gasbrenner erhitzt. Flüssigkeiten werden vorher, nötigenfalls unter Zugabe von etwas Säure, im Kolben zur beginnenden Trockne gebracht.

Zuerst entsteht ein starkes Aufschäumen, während Säure mit viel Wasser, später stärkere Säure entweicht. Dieser Verlust an Säure und die damit verbundene Konzentrierung der Säure im Kolben darf natürlich nicht zu weit gehen. Man hat aber die Regulierung vollkommen in seiner Gewalt, denn wenn dem Kolben ein genau anschließender Trichter aufgesetzt und dessen Mündung mit einem Uhrglase verschlossen wird, werden die Säuredämpfe beinahe vollkommen kondensiert und fließen zurück.

Benutzt man aber nach ARNOLD und WEDEMEYER[3] eine Mischung von 3 Teilen Schwefelsäure und 1 Teil Kaliumsulfat, so bleibt das starke Schäumen aus.

---

[1] Vergleiche *P. Ar.* 46. 581. — [2] *Z. A.* 1889. 189.
[3] *P. Ar.* 52 590.

Sobald der Schaum sich zu legen anfängt, kann der Apparat sich selbst überlassen werden, und wenn man die Flamme so reguliert, daſs die verdampfende Säure regelmäſsig an den Wänden zurückflieſst und die daran haftenden kohligen Stoffe herunterführt, so wird das Ziel in möglichst kurzer Frist erreicht. Man erhält, wofern keine färbenden Metalloxyde zugegen sind, ein weiſses Produkt, das nach dem Erkalten gelöst und weiter verarbeitet wird.

Die für die Zersetzung erforderliche Zeit ist nicht immer dieselbe. Oft genügt eine halbe Stunde, bisweilen weniger; mehr als $1^1/_2$ bis 2 Stunden nimmt die Zersetzung mit dem Säuregemenge aber niemals in Anspruch. Die Beleganalysen weisen vorzüglich stimmende Zahlen auf.

Mit **Quecksilberoxyd**[1] arbeitet Verfasser folgender Art: In einem Kolben, dessen Kugel ca. 600 ccm Kapicität und dessen Hals eine Länge von 15 cm hat, bringt man die Substanz, deren Stickstoffgehalt bis zu 0.03 g betragen mag. Zu dieser giebt man 7—8 ccm einer Schwefelsäure von 15% SO_3-Gehalt, die man nicht mit der Pipette aufsaugt, sondern in einem Gläschen abmiſst, und fügt dann noch 0.4 g Quecksilberoxyd zu. Das beim Anwärmen auf dem Sandbade eintretende Schäumen legt sich bald, worauf bis zum Wasserhellwerden der Flüssigkeit stark erhitzt wird.

Wegen der namentlich anfangs infolge der Reduktion von SO_3 durch die organische Substanz entweichenden schwefligen Säure muſs man natürlich unter einem Abzuge arbeiten.

Die Verarbeitung flüssiger Substanzen findet ganz in derselben Art statt. Giebt man z. B. 10 ccm Harn in den Kolben, hernach die Schwefelsäure, wobei natürlich starke Erwärmung eintritt, und fügt dann Quecksilberoxyd zu, so entweicht beim Erhitzen so viel verdünnte Säure, daſs das Zurückbleibende in Gegenwart des Quecksilberoxydes die organische Substanz völlig zerstört, und allen Stickstoff zugleich in Ammoniak überführt.

---

[1] Nach Wilfarth, *C.* 1885. 113.

Dafert,[1] welcher sich sehr ausführlich mit der Verwendbarkeit der Kjeldahlschen Methode beschäftigt hat, kommt zu dem Schlusse, daſs sich die stickstoffhaltigen Körper in 2 Klassen teilen lassen, nämlich:

1. in solche, die ohne Vorbereitung nach der Methode untersucht werden können;
2. in solche, welche einer Vorbehandlung bedürfen.

Zu den direkt dem Kjeldahlschen Prozeſs zugänglichen Körpern gehören nach ihm: alle Amide und Ammoniumbasen, die Pyridin- und Chinolinkörper (?), die Alkaloide, die Bitterstoffe, die Eiweiſskörper und verwandte Substanzen. Höchst wahrscheinlich gehören auch die Indölabkömmlinge hierher u. s. w.

Zur zweiten Gruppe gehören, allerdings mit einzelnen Ausnahmen, alle Nitro-, Nitroso-, Azo-, Diazo-, Hydrazo- und Amidoazokörper, die Verbindungen der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, die Hydrazine und wahrscheinlich auch die Cyanverbindungen.

Für Nitrokörper empfiehlt er folgende von ihm als die rationellste ermittelte Behandlung:

Man löst die zu analysierende Verbindung in 10 ccm Alkohol (oder, wenn sie sehr widerstandsfähig ist, unmittelbar in gewöhnlicher englischer Schwefelsäure), versetzt mit Zinkstaub und erwärmt unter Hinzufügen von 10 ccm englischer Schwefelsäure bis zur völligen Verjagung des Alkohols. Ist dieselbe erfolgt, so fügt man 10 ccm des von Kreusler empfohlenen Säuregemisches aus 1 l rektifizierter konzentrierter Schwefelsäure und 200 g Phosphorsäureanhydrid und ein wenig Quecksilber zu und arbeitet wie bei gewöhnlichen Körpern. Auf gleiche oder ähnliche Weise behandelt, lieferten auch die von Dafert untersuchten Nitrosokörper und ebenso eine Azoxyverbindung ganz gute Resultate.

Nach Chenel[2] soll man Nitroverbindungen für die Kjeldahlsche Methode mit Jod und Phosphor reduzieren. Er verfuhr z. B. so mit dem Nitronaphtalin, das

---

[1] *A. Z.* 1888. 224.
[2] *B. Par.* 3. 7. 324.

auf diese Art zu Naphtylamin reduziert sehr genaue Resultate gab.

Die Methoden zur Salpetersäurebestimmung[1] nach KJELDAHL fallen nicht in den Rahmen dieses Buches.

Die schliefslich bei Verwendung von 0.4 g Quecksilberoxyd als Oxydationsmittel erhaltene Flüssigkeit[2] verdünnt man im Kolben durch Zugabe von Wasser. Zu der Lösung giebt man dann 80 ccm einer 25%igen Natronlauge mit der Vorsicht, dafs man anfangs nur so viel zusetzt, dafs die sehr warme Flüssigkeit schwach sauer bleibt. Nachdem sie unter der Wasserleitung abgekühlt worden ist, fügt man erst den Rest der Lauge zu, weil jetzt die Gefahr des Entweichens von Ammoniak aus der alkalischen Lösung keine grofse ist. Immerhin arbeitet man rasch.

Nachdem man noch 1—2 g **Zinkstaub** in den Kolben gegeben, die das Stofsen der alkalischen Flüssigkeit während des Kochens völlig aufheben, treibt man nunmehr das Ammoniak über, was man, indem man eine halbe Stunde auf freier Flamme kräftig kochen läfst, sicher quantitativ erreicht, ohne dafs die Flüssigkeit im Kolben übermäfsig dick wird, wenn man den nebenstehend abgebildeten Apparat dem Destillationskolben aufsetzt, durch den auch das Überspritzen alkalischer Flüssigkeit in die Vorlage völlig unmöglich wird. Die Länge dieses Aufsatzes beträgt ca. 25 cm, sein Durchmesser im weiten Teil 3,2 cm. *A* geht durch den Stopfen des Destillationskolbens, während *B* zum Kühler führt. Die untere seitliche Öffnung bei *A* zeigt sich hierbei von ganz besonderer Wirksamkeit. Ohne dieselbe werden die zurücklaufenden Tropfen, welche den Gasen den Durch-

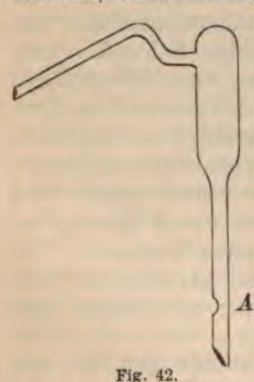


Fig. 42.

[1] *Z. A.* 26. 92.

[2] Mit der GUNNINGschen Lösung verfährt man ebenso, nur braucht man mehr Natronlauge.

gang verwehren, durch die ganze Länge des Aufsatzes fortwährend hin- und hergeschleudert, während nach ihrer Anbringung dieses sofort aufhört. Der Zinkstaub kann hier nicht durch Stückchen granulierten Zinks[1] vertreten werden, denn wenn auch diese das Stofsen der siedenden alkalischen Flüssigkeit fast eben so gut beseitigen, so sind sie doch nicht im Stande, jene geringen Mengen Stickstoff, welche das Quecksilber in Form amidartiger Bindung festhält, von ihm zu trennen, während diese in Gegenwart von Zinkstaub als Ammoniak mit übergetrieben werden.

Hat man viele Stickstoffbestimmungen auszuführen, so benutzt man einen flachen blechernen Kühler, durch welchen etwa 6 Kühlröhren gleichzeitig durchgeführt sind.

Da die zur Verwendung kommenden Reagentien Schwefelsäure, Natronlauge u. s. w. nicht ganz frei von Stickstoff sind, bestimmt man diesen Gehalt ein für allemal und zieht ihn von den erhaltenen Resultaten ab.

Zu diesem Zwecke bereitet man eine für eine grofse Zahl von Analysen ausreichende Menge von Reagentien auf ein Mal, und führt mit ihnen unter Anwendung einer stickstofffreien Substanz, z. B. Zucker, eine Bestimmung nach KJELDAHL aus, die dann ihren Gesamtgehalt an Stickstoff ergiebt.

Das Ammoniak fängt man in einer Vorlage auf, als welche eine Flasche oder eine PELIGOTsche Röhre dienen kann, die man mit Wasser beschickt, dem man etwas mehr, als dem zu erwartenden Ammoniak entspricht, an $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure, also etwa zwischen 25 und 50 ccm, zufügt. Jeder ccm von ihr zeigt natürlich 0.0014 g Stickstoff an. Die überschüssig vorgelegte Menge titriert man mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zurück.

Als Indikator verwende man MAYSsche[2] Lackmuslösung, die man folgender Art erhält: 100 g Lackmus werden ohne vorheriges Pulvern mit 700 ccm Wasser zum Kochen erhitzt, und dieses wird alsdann abgegossen. Der Rückstand wird nochmals mit 300 ccm Wasser aufgekocht.

---

[1] *P. Ar.* 52. 591. — [2] *Z. A.* 25. 402.

Die vereinigten Auszüge läfst man 1—2 Tage absitzen, säuert dann deren Filtrat mit Salzsäure an und dialysiert so lange, bis im Wasser keine Salzsäure mehr nachzuweisen ist, was man bei öfterem Wasserwechsel im Laufe von 8 Tagen erreicht. Die Lösung bewahrt man in einer mit einem Wattebausch verschlossenen Flasche auf. Sie setzt im Laufe von Monaten immer wieder feste Substanzen ab, von denen sie abfiltriert wird, bleibt aber jahrelang gegen Säuren und Alkalien äufserst empfindlich.

Nach L. L'Hôtes[1] vergleichenden Versuchen zwischen der Will-Varrentrappschen, Dumasschen und Kjeldahlschen Methode traten Differenzen zwischen den Resultaten nur auf, wenn bei der letzteren die Schwefelsäure selbst nach 1½tägigem Erhitzen noch gefärbt erschien. Die Differenz soll von einer geringen Verflüchtigung von Ammonsulfat während der langen Dauer der Operation herrühren.

Leider ist nichts vollkommen in der Welt, selbst nicht diese so vollkommene Methode für Stickstoffbestimmungen, denn Grünhagen[2] teilt mit, dafs sie bei Stickstoffbestimmungen im Methylendiparatoluidin, $CH_2<\begin{matrix}NH.C_6H_4.CH_3\\NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$ und ihm nahestehenden Basen, deren Stickstoffgehalt mit Leichtigkeit in Ammoniak übergehen sollte, versagt. Zuerst wurden dieselben nach der Dumasschen Methode ausgeführt, wobei aber immer zu wenig Stickstoff gefunden ward. Dies mochte daran liegen, dafs die beim Verbrennen mit Kupferoxyd zurückbleibende Kohle Stickstoff zurückhält. Auch bei der Verbrennung der Substanz im Sauerstoffstrom war es nämlich sehr schwer gewesen, die letzten Partikelchen graphitartig abgeschiedener Kohle zu verbrennen. Aber auch die Bestimmungen nach Kjeldahl gaben reichlich 3 % Stickstoff zu wenig. Nur die Methode von Will und Varrentrapp,[3] also die Verbrennung der Substanz mit Natronkalk, lieferte ein mit der Berechnung übereinstimmendes Resultat.

---

[1] *Cr.* 1889. 817. — [2] *Ann.* 256, 289 u. 293. — [3] *Ann.* 39. 257.

Amidoguanidinderivate geben nach THIELE[1] ebenfalls nach KJELDAHL nur einen Teil ihres Stickstoffs her, speziell die Amidotetrazotsäure $H_2N—C\begin{matrix}\diagup N — N \\ \qquad | \\ \diagdown NH — N\end{matrix}$ nur etwa den fünften Teil.

Chlor, Brom und **Jod** weist man qualitativ so nach, daſs man die betreffenden Substanzen mit Kalk glüht, wobei das Halogen sich mit diesem verbindet und nunmehr in gewöhnlicher Art erkannt werden kann. Körper aber wie Monochlorbenzol, Monochlortoluol, lassen sich nicht leicht durch Kalk zersetzen.

Viel empfindlicher und mit viel weniger Substanz ist das von BEILSTEIN[2] angegebene Verfahren ausführbar.

Zum Nachweis der Halogene erhitzt man nach ihm die Verbindung mit reinem Kupferoxyd, das sich im Öhr eines Platindrahtes befindet, zuerst in der inneren, dann in der äuſseren Flamme des BUNSENbrenners. Grünfärbung zeigt die Anwesenheit von Halogenen an, und deren Dauer gestattet einen Schluſs auf ihre ungefähre Menge.

Die Reaktion gelingt auch mit so leichtflüchtigen Körpern, wie Jodmethyl und Chloroform.

Quantitativ bestimmt man die Halogene entweder durch Glühen mit Kalk im offenen Rohre oder durch Erhitzen mit Salpetersäure im Einschluſsrohre, seltener nach einer anderen von den vielen vorgeschlagenen Methoden.

Für ersteres Verfahren bringt man in ein ziemlich enges Rohr aus schwer schmelzbarem Glase etwas Ätzkalk, der chlorfrei sein muſs, darauf die mit Kalk gemischte Substanz und nun wieder Ätzkalk. Die Länge des einseitig zugeschmolzenen Rohres betrage etwa 40 cm. Nach dem Glühen, mit dem man vom offenen Ende aus beginnt, und Erkalten löst man den Inhalt in verdünnter Salpetersäure und bestimmt die Halogene, wie üblich.

---

[1] *Ann.* 270. 56. — [2] *B.* 5. 620.

Da jodhaltige Körper zur Entstehung von Jodsäure oder freiem Jod Veranlassung geben, giebt man, wenn es sich um solche handelt, vor dem Silbernitratzusatz etwas schweflige Säure zu.

Die Verwendung der Salpetersäure im Einschlufsrohre rührt von CARIUS[1] her.

Flüssigkeiten und alle Körper, auf die Salpetersäure, die womöglich das spezifische Gewicht 1.5 — entsprechend etwa 90% HNO_3 — habe, heftig einwirkt, wägt man in Röhrchen von etwa 10 cm Länge ab und giebt diese als solche in das Einschmelzrohr. Dieses bestehe aus Kaliglas, sei 0.45 bis 0.5 m lang (es kann dann zu 4 bis 6 Analysen dienen), habe eine innere Weite von 13 mm und eine Wandstärke von 1.5 bis 2 mm. Man verwendet 0.2 bis 0.3 g Substanz, für welche 3—4 g Säure genügen. Für Körper der aliphatischen Reihe genügt eine Temperatur von 150—200°; für solche der aromatischen Reihe geht man während 1½ Stunden bis 250—260°. Um das vorhandene Halogen sofort zu binden, giebt man mit der Substanz zugleich etwas mehr festes Silbernitrat als theoretisch hierfür notwendig ist, in die Röhre.

Hat man Flüssigkeiten aus irgend welcher Ursache in Kügelchen abgewogen, so müssen diese, welche schliefslich mit dem Halogensilber mitgewogen werden, aus schwer schmelzbarem Glase sein, da solche aus Natronglas nach TOLLENS[2] so viel Alkali während des Erhitzens an die Salpetersäure abgeben, dafs daraus ein beträchtlicher Fehler entsteht.

Da Jodsilber Silbernitrat hartnäckig zurückhält, mufs es, bevor es aufs Filter gebracht wird, erst einige Male mit Wasser ausgekocht werden.

Enthält eine organische Verbindung mehrere Halogene, so erfolgt deren Trennung und Bestimmung schliefslich ganz in der Art der anorganischen Analyse.

Neuerdings wird auch wieder häufiger die von SCHIFF[3] modifizierte PIRIAsche Methode benutzt, bei der man im offenen Gefäfs arbeitet.

---

[1] *Ann.* 136. 129 und *B.* 3. 698. — [2] *Ann.* 159. 95.
[3] *Ann.* 195. 293.

Man wägt die Substanz, welche Chlor oder Brom enthalten darf und nicht zu flüchtig sein soll, in einem Platintiegel von etwa Fingerhutgröſse ab, füllt den Tiegel mit einem Gemenge von 1 Teil wasserfreiem Natriumkarbonat und 4—5 Teilen Kalk und stellt nun den kleinen Tiegel in einen gröſseren so mit der Öffnung nach unten, daſs er auf den Boden des aufrechtstehenden gröſseren zu stehen kommt; der ringförmige Zwischenraum zwischen beiden wird gleichfalls mit der Zersetzungsmasse ausgefüllt.

Erwärmt man hierauf mit einer Spitzflamme, so erreicht man es sicher, daſs ein Teil der Masse bereits glüht, wenn die Substanz sich zu zersetzen anfängt. Eine Analyse erfordert etwa 14 g Zersetzungsmasse, welche sich schlieſslich leicht vom gröſseren Tiegel ablöst.

Für jodhaltige Körper darf man nur Natriumkarbonat allein als Zersetzungsmasse verwenden, weil bei Gegenwart von Kalk das schwer weiter zu behandelnde Calciumjodat sich bildet.

Schwefel.

Qualitativ weist man die An- oder Abwesenheit von Schwefel wohl am besten nach VOHL[1] oder nach HORBACZEWSKI[2] nach, indem man die zu untersuchende Verbindung nach ersterem mit Natrium erhitzt, alsdann in Wasser löst, Nitroprussidnatriumlösung zufügt, worauf die blauviolette Färbung den Schwefel anzeigt.

H. konstatierte die Abwesenheit von Schwefel speziell im Elastin folgender Art: 2 g Substanz wurden in konzentrierter kochender Kalilauge gelöst und in die erkaltete Lösung Chlor im Überschuſs eingeleitet. Nach dem Übersättigen mit Salzsäure wurde gekocht, bis sich kein Chlor mehr entwickelte, und dann heiſs mit Chlorbaryumlösung versetzt. Als sich selbst nach 48 Stunden keine Spur einer Trübung zeigte, war sein Nichtvorhandensein erwiesen.

Aus den Ergebnissen dieser Methoden ist nicht zu ersehen, in welcher Form der Schwefel in der Ver-

[1] *Z. A.* 1863. 442. — [2] *Z.* 6. 331.

bindung enthalten ist. Um das zu entscheiden, prüft man nach VOHL mit folgender Lösung:[1]

Man vermischt 1 Volumen Wasser mit 2 Volumen reinem Glycerin in einer Kochflasche, erhitzt zum Sieden und setzt frisch bereitetes Kalkhydrat in kleinen Mengen so lange zu, bis die Flüssigkeit vollständig damit gesättigt ist. Alsdann giebt man frisch bereitetes Bleioxydhydrat oder auch Bleiglätte im Überschuſs zu und läſst einige Minuten schwach aufkochen. Die erkaltete Flüssigkeit gieſst man vom Bodensatz ab und bewahrt sie vor Kohlensäure geschützt auf.

Werden mit dieser Flüssigkeit Substanzen erhitzt, welche den Schwefel als solchen enthalten, wie Haare, Taurin etc., so werden diese Verbindungen durch ausgeschiedenes Schwefelblei sofort schwarz; enthält aber der Körper den Schwefel in der Form von Sauerstoffverbindungen, so tritt keine Reaktion ein.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels wird meist nach CARIUS'[2] Salpetersäuremethode, ganz wie sie für die Halogene beschrieben wurde, ausgeführt. Nur wenn es sich um Sulfosäuren aromatischer Körper handelt, muſs bis 300° erhitzt werden.

Um Springen der Röhren zu vermeiden, läſst man in solchen Fällen, nach dem Erhitzen auf 200°, erkalten, öffnet das Rohr, um die bereits gebildeten Gase herauszulassen, und beendigt nach erneutem Zuschmelzen die Bestimmung nun erst bei der hohen Temperatur. Die schlieſslich vorhandene Schwefelsäure wird als Baryumsulfat gewogen.

Nach HÖLAND[3] oxydiert man den zu untersuchenden Körper mittelst mäſsig konzentrierter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr. Die Methode verdient nach ihm mit vollem Recht als die zuverläſsigste genannt zu werden, wenn es darauf enkommt leicht oxydierbare, nicht zu kohlenstoffreiche Körper zu untersuchen. Bei schwer

---

[1] *B.* 9. 876. — [2] *Ann.* 116. 1.
[3] *Ch. Z.* 1893. 99. HÖLAND hat bei dieser Gelegenheit auch alle sonst bekannt gewordenen Methoden der Schwefelbestimmung nochmals geprüft.

oxydierbaren oder bei Körpern, die sich durch einen hohen Kohlenstoffgehalt auszeichnen, läfst sie nach ihm im Stich. So glatt die Erwärmung im Wasserbade von sich geht, so schwierig, ja unmöglich ist es höhere Temperaturen auf die Rohre wirken zu lassen, ohne dafs eine Zertrümmerung derselben eintritt. Vorsichtiges Erhitzen von Grad zu Grad liefs diesen Übelstand nicht beseitigen. Offenbar tritt eine zu rapide Zersetzung, also Kohlensäureentwickelung ein, welche die Rohre trotz öfteren Öffnens sprengt.

GABRIEL[1] mufste für die Schwefelbestimmung im

u-Methylmerkapto-*c*-thiazolin $\begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2-N \end{matrix}\!\!\!>C.S.CH_3$, welches

48.12 % Schwefel enthält, so verfahren, dafs er die Substanz mit rauchender Salpetersäure 3 Stunden auf 200° erhitzte, die erhaltene Flüssigkeit eindampfte, mit Pottasche absättigte, eindunstete und mit Soda und Kaliumchlorat verschmolz. Unterliefs er das Verschmelzen, so war nur etwa die Hälfte des Schwefels in Schwefelsäure verwandelt (25.04 % Schwefel), die andere Hälfte offenbar in die sehr beständige Methansulfosäure übergegangen. In ähnlicher Art ist das Verfahren bereits von ARENDT[2] für die Bestimmung des Schwefelgehaltes in veraschten organischen Substanzen vor langer Zeit beschrieben und empfohlen worden.

Den Schwefelgehalt nicht-flüchtiger Verbindungen kann man natürlich stets durch Verschmelzen mit Kaliumchlorat, oder Salpeter und Kaliumkarbonat, in schwefelsaures Salz überführen und in dieser Form alsdann bestimmen.

Nach MESSINGER[3] führt bei den meisten (aber nicht bei allen) weniger flüchtigen schwefelhaltigen Verbindungen auch folgendes Verfahren zum Ziel:

Die abgewogene Verbindung wird mit 1½—2 g Kaliumpermanganat und ½ g reinem Kaliumhydroxyd

[1] *B.* 22. 1154.
[2] *Wachstum der Haferpflanze.* Leipzig. 1857. Seite 28.
[3] *B.* 21. 2914.

in einen Kolben von 1/2 l Inhalt gebracht, der einen Rückflufskühler trägt. Durch die obere Mündung dieses werden 25 bis 30 ccm Wasser in den Kolben gegossen, und hierauf wird 2—3 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit, die am Ende der Operation schwach rot gefärbt sein soll, wird nach und nach konzentrierte Salzsäure durch den Kühler gegossen und nach beendeter Gasentwickelung so lange wiederum erwärmt, bis die Flüssigkeit klar erscheint. Man spült nun den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryumlösung, die man, um das Baryumsulfat in leicht filtrierbarer Form zu erhalten, siedend zur siedenden[1] auszufällenden Flüssigkeit giebt.

Auch läfst sich der Schwefel vieler Substanzen so oxydieren, dafs man sie in Eisessig löst, und nun in kleinen Mengen Permanganat zugiebt, bis die Einwirkung eine vollständige geworden ist.

---

[1] Siehe Lunge, *Sodaindustrie. Braunschweig.* 1879. 1. 93.

Hammarsten hat eine gröfsere Anzahl von auch sonst empfohlenen Methoden der Schwefelbestimmung einer vergleichenden Untersuchung unterzogen, eine Arbeit, welche im Original (*Z.* 9. 273) eingesehen werden mufs.

Nachtrag.

Die auf Seite 33 abgebildete Sicherheitsvorrichtung an Wasserluftpumpen liefert jetzt das glastechnische Institut von Max Stuhl, Berlin NW. Philippstr. 22, mit der Abänderung, dafs als Ersatz der Kautschukverbindungen die Glasröhren direkt mit einander verschmolzen sind. Hierdurch hat sich die Montierung des Apparates auf ein schmales Brett ermöglichen lassen.

Sachregister.









